Zur Kenntnis der Pyrazole und ihrer Stellung in der organischen Chemie.

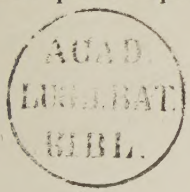
Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock



vorgelegt

von

Omar Schmidt

aus **Schlangen** (Fürstentum Lippe).

Rostock.

Carl Boldt'sche Hofbuchdruckerei.

1909.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Dem Andenken meiner lieben Eltern.

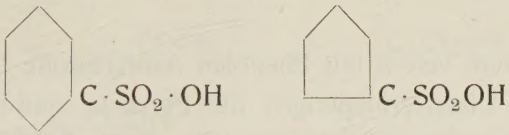
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0146

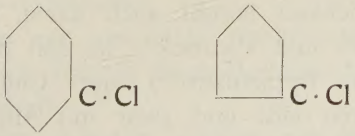
Theoretischer Teil.

Nach Knorr[1]) steht das Pyrazol dem Benzol in mancher Beziehung recht nahe, selbst in vieler Hinsicht näher, als das sonst sehr benzolähnliche Thiophen.

Rauchende Schwefelsäure verwandelt das Pyrazol in eine Sulfosäure, die viele gleiche Reaktionen zeigt wie die aromatischen Sulfosäuren.

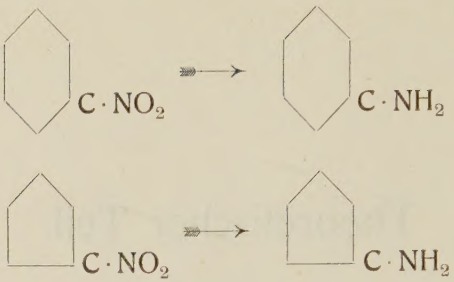


Die Monohalogenverbindungen der Pyrazole, bei denen das Chlor in 4-Stellung steht, sind den Monohalogenverbindungen der Benzole in der Hinsicht sehr ähnlich, daß sie das Chlor äußerst fest gebunden halten oder doch Neigung zu ähnlichen Umsetzungen wie die Halogenbenzolderivate zeigen.

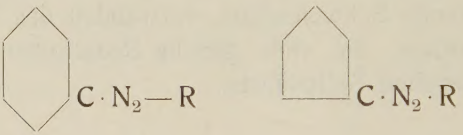


Mit konzentrierter Salpetersäure bilden die Pyrazole 4-Nitroverbindungen und diese lassen sich leicht zu Amidoverbindungen reduzieren[1]). Letztere zeigen z. B. wie das Anilin die Chlorkalkreaktion.

[1]) Ber. 28, 714.



In saurer Lösung lassen sich aus ihnen mit Natriumnitrit sehr gut charakterisierte Diazoverbindungen herstellen.



Letztere liefern mit Phenolen Azofarbstoffe.

Die Diazoverbindungen der Pyrazole sind oft sehr beständig. Sie werden meistens beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen nicht zersetzt, im übrigen geben sie die den aromatischen Diazoverbindungen zukommenden Reaktionen.

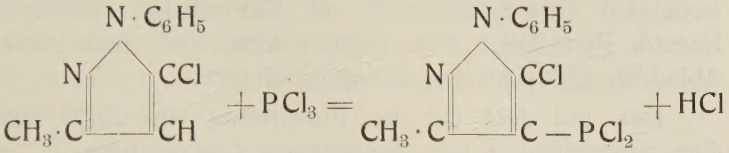
Ähnlich wie bei den Benzolen lassen sich die in den Pyrazolkern eingeführten Methyle durch Permanganat zu Carboxylen oxydieren.

Eine Ähnlichkeit beruht auch darin, daß sich wie nach Michaelis und Paneck[1]) in den Benzolkern, so auch in den Pyrazolkern[2]) der Chlorphosphinrest $— PCl_2$ einführen läßt und zwar mit Aluminiumchlorid und Phosphortrichlorid nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion:

---

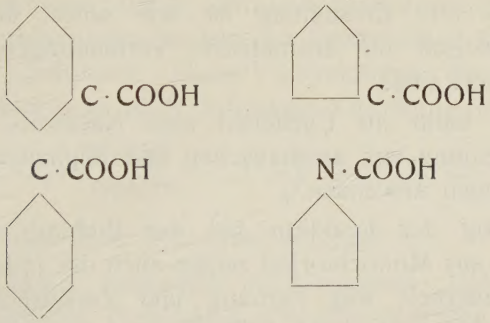
[1]) Annal. 212, 209.
[2]) Dissert. Theodor Tenner, Rostock 1904.
[3]) Dissert. Strassmann, Rostock 1906.

$$C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HCl.$$



Recht beständig sind die Pyrazole auch gegen Säuren und Alkalien, eine Eigenschaft, die den Benzolen ebenfalls zukommt.

Ebenso wie sich in den „aromatischen Körpern“ ein Wasserstoffatom durch einen Säure- oder Esterrest ersetzen läßt, ist dieses auch in den meisten Fällen bei den Pyrazolen möglich und zwar kann die Carboxylgruppe sowohl an Kohlenstoff wie an Stickstoff treten:



Alle „aromatischen Verbindungen“, die im Kern jodiert sind, lassen sich ferner in Jodidchloride und in Jodosoverbindungen verwandeln.

Es schien mir nun nicht uninteressant zu sein, zu untersuchen, wie sich in dieser Beziehung die Jodpyrazole verhalten würden.

Es sei mir gestattet, vorerst auf die aromatischen Jodidchloride näher einzugehen.

Bei der Einwirkung von Chlor auf jodsubstituierte aromatische Verbindungen addiert das Jod 2 Atome Chlor[1]).

---

[1]) Ber. 25, 2632 und 3494.

Man nahm diese Operation vor, indem man die betreffenden Jodverbindungen in Chloroform, Eisessig, Benzol, Petroläther oder Ligroin löste und dann unter Abkühlen Chlor bis zur Sättigung einleitete.

Das Jod geht bei der Einwirkung von Chlor aus dem einwertigen in den dreiwertigen Zustand über.

Man nennt diese Jodchlorverbindungen Jodidchloride.

Dieselben bilden meist gelbe Körper, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit fast immer sogleich krystallinisch bei ihrer Darstellung aus dem betreffenden Lösungsmittel abgeschieden werden. Scheiden sie sich nicht aus, so werden sie meistens durch Ligroin oder Petroläther ausgefällt[1]).

Die Jodidchloride wurden 1885 von Willgerodt entdeckt. Ihre Entstehung ist, wie schon angedeutet, charakteristisch für aromatische Verbindungen, die im Kern jodiert sind.

Man kann ihr Entstehen zum Nachweis und zur Unterscheidung von aromatischen und aliphatischen Jodverbindungen anwenden[2]).

Analog der Reaktion bei der Bildung von Jodtrichlorid aus Monochlorjod zeigen auch die Jodidchloride schon äußerlich, was Färbung und Zersetzlichkeit anbelangt, eine gewisse Ähnlichkeit mit den anorganischen Chlorjodverbindungen.

Zuerst erforscht wurden die Jodidchloride an dem aus Jodbenzol mit Chlor entstehenden Phenyljodidchlorid[3]), das nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_6H_5J + Cl_2 = C_6H_5 \cdot J : Cl_2$$

Die Jodidchloride sind sehr leicht zersetzlich, da das Chlor nur recht lose darin gebunden ist. Sie sind aber auch deshalb sehr reaktionsfähig. Schon beim Liegen an

---

[1]) Dissert. Kurt Dammann, Freiburg 1900.

[2]) Diss. Kurt Dammann, Freiburg 1900.

[3]) Ber. 25, 3494.

der Luft geben sie leicht Chlor ab. Willgerodt mußte dieselben sogleich nach ihrer Herstellung nach schnellem Abpressen und Trocknen analysieren. Lagen die Körper längere Zeit an der Luft, so ergaben sie immer einen geringeren Chlorgehalt.

Die leichte Reaktionsfähigkeit der Jodidchloride zeigt sich schon darin, daß sie bei der Einwirkung von Jodkaliumlösung[1]) Jod aus diesem frei machen. Die Menge des freigemachten Jods ist dem Chlorgehalt des Jodidchlorides äquivalent. Es kann daher diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des aktiven Chlor in den Jodidchloriden gebraucht werden.

Willgerodt erhielt aus den Jodidchloriden durch Behandeln mit Natriumcarbonat oder mit Natronlauge (1 gr Jodidchlorid; 0,5 gr Natriumhydroxyd in 4 gr Wasser gelöst) Verbindungen, welche an Stelle von 2 Chlor ein Sauerstoff enthielten. Diese Verbindungen, die bei dem Phenyljodidchlorid nach folgender Gleichung entstehen:

$$C_6H_5 \cdot J : Cl_2 + \begin{matrix} NaOH \\ NaOH \end{matrix} = C_6H_5 \cdot J : O + 2NaCl + H_2O$$

nannte Willgerodt Jodosoverbindungen[2]).

Mit Säuren, besonders mit Essigsäure, bilden diese Körper salzartige Verbindungen[3]). Sie verhalten sich wie die Oxyde zweiwertiger Metalle. Man kann deshalb die Jodidchloride auch auffassen als salzsaure Salze der Jodosobasen. Letztere können nämlich mit konzentrierter Salzsäure die Jodidchloride zurückbilden.

Angesäuerte Jodkaliumlösung wirkt auf die Jodosoverbindungen genau so wie auf die Jodidchloride. Es entsteht dabei wieder die Jodverbindung, während eine dem Sauerstoff der Jodosoverbindung entsprechende Menge Jod frei gemacht wird.

---

[1]) Ber. 25, 3494.
[2]) Ber. 25, 3495.
[3]) Ber. 25, 3498.

Leitet man in die mit Wasser fein angeriebene Jodosoverbindung Wasserdampf ein, so entstehen die Jodoverbindungen[1]), die beim Jodosobenzol sich nach folgender Gleichung bilden würden:

$$\begin{pmatrix} C_6H_5 \cdot J : O \\ C_6H_5 \cdot J : O \end{pmatrix} = C_6H_5 \cdot J + C_6H_5 \cdot J \begin{matrix} : O \\ : O \end{matrix}$$

Aus 2 Molekülen Jodosobenzol entsteht also 1 Molekül Jodobenzol und 1 Molekül Jodbenzol.

In den Jodoverbindungen tritt das Jod fünfwertig auf.

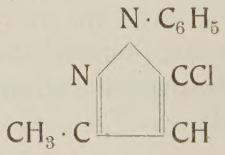
Jodidchloride, Jodoso- und Jodoverbindungen wurden von den verschiedensten im Kern jodierten aromatischen Körpern hergestellt.

Auch wurden Versuche angestellt mit aromatischen Verbindungen, die mit aliphatischen Seitenketten[2]) versehen waren. Es zeigte sich nun hierbei, daß, je mehr aliphatische Seitenketten an den Benzolkern herangetreten waren, desto schwieriger die Bildung der Jodidchloride erfolgte. Ja, bei Versuchen mit über vier an den Benzolkern herangetretenen aliphatischen Ketten entstanden obige Verbindungen nicht mehr.

Meine Versuche zur Darstellung von Jodidchloriden und ähnlichen Verbindungen der Pyrazolreihe erstreckten sich sowohl auf 5-Pyrazolone, resp. 5-Pyrazole mit Jod in 5- und 4-Stellung, als auch auf 3-Pyrazolone.

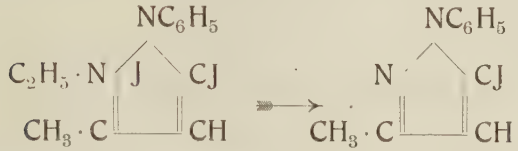
Von folgenden Körpern wurden die 5-Jod- resp. die 4-Jodverbindungen hergestellt und diese auf ihr Verhalten gegen Chlor geprüft.

A. Michaelis und H. Röhmer[3]) erhielten das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol:

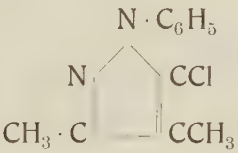


[1]) Ber. 25, 3500 und 26, 1356.
[2]) Dissert. Kurt Dammann, Freiburg 1900.
[3]) Ber. 31, 2908.

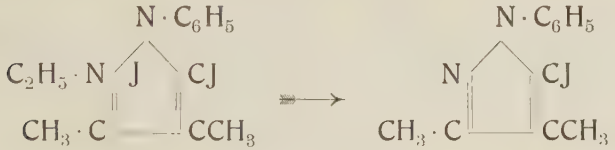
und hieraus stellten A. Michaelis und R. Pasternack[1]) das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Jodpyrazol dar:



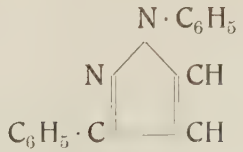
Ferner erhielten A. Michaelis und H. Röhmer[2]) das 1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Chlorpyrazol:



woraus das 1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Jodpyrazol hergestellt wurde:



L. Knorr und P. Duden[3]) erhielten das 1,3-Diphenyl-pyrazol:

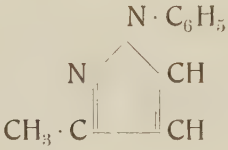


woraus A. Michaelis und W. Willert[4]) das 1,3-Diphenyl-5-Chlorpyrazol darstellten:

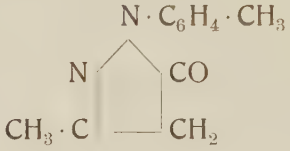
---

[1]) Ber. 32, 2409.
[2]) Ber. 31, 3193.
[3]) Ber. 26, 114.
[4]) Annal. 358, 171.

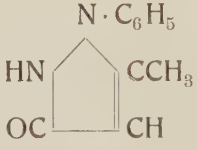
Zu dem 1-Phenyl-3-Methyl-Pyrazol



gelangten Claisen und Stylas[1]) und Knorr[2]) zu dem 1-p-Tolyl-3-Methyl-5-Pyrazolon.



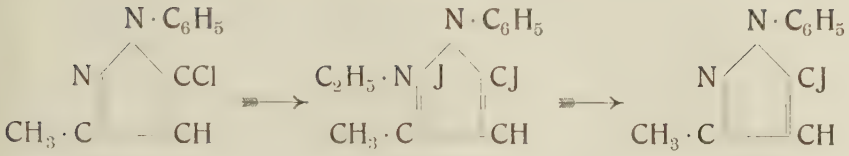
Von A. Michaelis und Karl Mayer[3]) wurde das 1-Phenyl-5-Methyl-3-Pyrazolon erhalten:



Aus obigen Körpern wurden nun die 5- resp. 4-Jodverbindungen hergestellt.

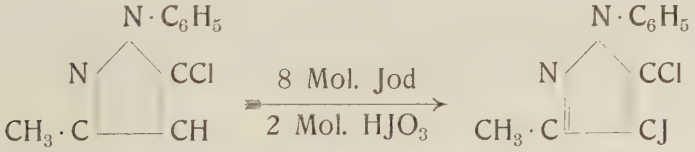
Was die Darstellung der Jodverbindungen in 5-Stellung anbetrifft, so geht man dabei von den 5-Chlorpyrazolen[4]) aus. Diese wurden mit Jodäthyl im Einschmelzrohr erhitzt und so das Jodäthylat des Jodpyrazols erhalten. Aus diesem erhält man dann durch Abspaltung von Jodäthyl im luftverdünnten Raum die 5-Jodverbindung.

[1]) Ber. 21, 1143.
[2]) Ber. 17, 550.
[3]) Annal. 338, 279.
[4]) Ber. 32, 2409.



Die Jodverbindungen mit Jod in 4-Stellung[1]) wurden erhalten, indem 10 Moleküle Chlorpyrazol oder Pyrazol in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung zum Sieden erhitzt, mit einer heißen alkoholischen Lösung von 8 Molekülen Jod versetzt wurde. Als Überträger des Jods kamen entweder 2 Moleküle Jodsäure oder eine kleine Menge Quecksilberchlorid in Anwendung. Letzteres erwies sich insofern wenig tauglich zum Jodüberträger als es mit dem Jod nebenher noch Quecksilberjodid bildete, welches oft sehr schwer von dem Jodpyrazol zu trennen war. Außerdem wurde dadurch wesentlich die Ausbeute an Jodpyrazol verringert.

Nach dem Erkalten obiger Mischung schied sich die 4-Jodverbindung in den meisten Fällen krystallinisch aus. Wenn sie es nicht tat, wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert und das überschüssige Jod mit verdünnter Natronlauge entfernt.



Die 4-Jodverbindungen waren in den meisten Fällen gut krystallisierte Körper.

Analog den Jodverbindungen der 5-Pyrazolone wurden die der 3-Pyrazolone dargestellt.

Bei der Herstellung der Jodidchloride verfuhr ich nach den Angaben von Willgerodt. Ich löste den Jod-

[1]) Dissert. R. Goerlich, Rostock 1903.

körper in Chloroform oder Petroläther und leitete Chlor bis zur Sättigung ein.

In vielen Fällen schieden sich krystallinische Körper von gelber Farbe aus, in den bei weitem meisten Fällen erhielt ich jedoch harzige Produkte, die entweder gar nicht oder erst nach langer Zeit fest wurden.

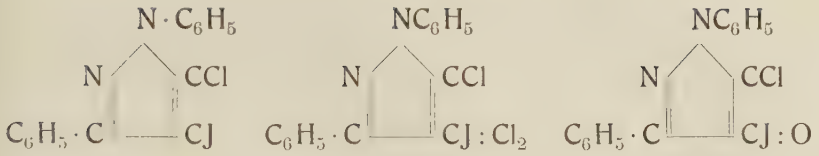
Die vielen Analysen dieser Körper ergaben meistens nur annähernd stimmende Resultate.

Jedoch müssen nach dem Befund der Analysen Jodidchloride entstanden sein, die aber noch leichter zersetzlich sind als die der „aromatischen Verbindungen". Ein großer Nachteil war es, daß die Körper beim Ausfallen aus ihren Lösungsmitteln meistens öliger oder harziger Natur waren und erst durch längeres Stehen im Exsikkator oder durch Umkrystallisieren ziemlich rein erhalten wurden. Daher kamen die Differenzen bei den Analysen. Willgerodt empfiehlt, wie oben schon bemerkt, in seinen Abhandlungen über Jodidchloride, diese nach kurzem Trocknen, ohne sie umzukrystallisieren, zur Analyse zu verwenden. An diese Vorschriften konnte ich mich jedoch in den meisten Fällen nicht halten.

Wie ich mich selbst überzeugt habe — ich stellte zum Vergleich meiner Körper nach Willgerodts Angaben das Phenyljodidchlorid her — waren die aromatischen Jodidchloride bedeutend haltbarer, als die von mir dargestellten der Pyrazolreihe.

Ließ ich Natronlauge auf meine Jodidchloride einwirken, so kam ich meistens zu keiner Jodosoverbindung. In einzelnen Fällen erhielt ich das angewendete Jodpyrazol zurück, in anderen entstand ein Körper, bei dem die vorher durch Halogen unbesetzte 4-Stellung chloriert war.

Bei dem 1,3-Diphenyl-4-Jod-5-Chlorpyrazol bekam ich ganz befriedigende Analysenresultate. Auch erhielt ich aus dem Jodidchlorid dieses Körpers eine Jodosoverbindung:

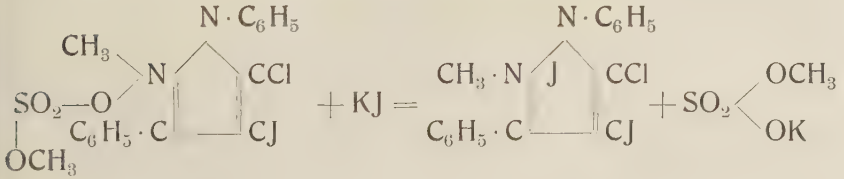


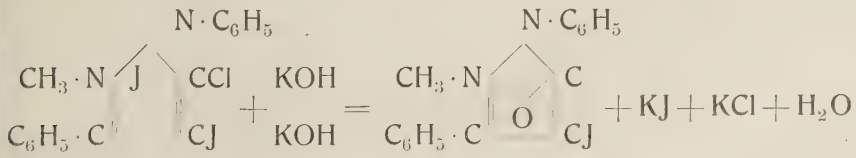
Salze von letzterer Verbindung z. B. mit Essigsäure bekam ich jedoch nicht, ebenso war eine Jodoverbindung nicht zu fassen. Vielleicht ist es möglich, daß der negative Charakter der beiden Phenylpruppen die Bildung und Haltbarkeit eines Jodidchlorids hier wesentlich begünstigt.

Viele Versuche zur Herstellung der Jodidchloride wurden mit Chlorkalk angestellt. Es wurde in einem lose verschlossenen Gefäße der Jodkörper in Chloroform gelöst und in diese Lösung Chlorkalk suspendiert. Hierbei erhielt ich meistens ölige Produkte.

Aus meinen vielen Versuchen, die ich zur Gewinnung der Jodidchloride anstellte, läßt sich ersehen, daß man bei den Pyrazolen auf viel größere Schwierigkeiten stößt, als dieses bei den aromatischen Verbindungen der Fall ist.

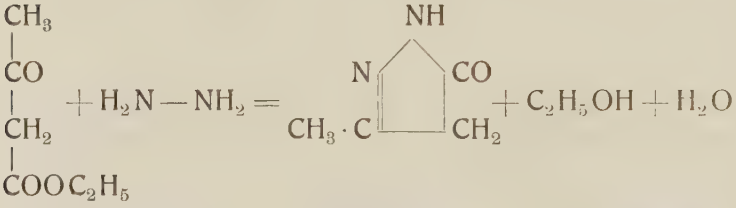
Von einigen Jodverbindungen wurden noch über die Sulfatmethylatverbindung und das Jodmethylat hin Jodantipyrine erhalten. In einem Falle erhielt ich eine wohlkrystallisierte Sulfatmethylatverbindung.



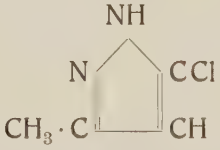


Neben den Versuchen der Darstellung von Jodidchloriden habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Michaelis noch Untersuchungen von Säuren der Pyrazolreihe ausgeführt, welche den Säurerest am ersten Stickstoffatom gebunden enthalten.

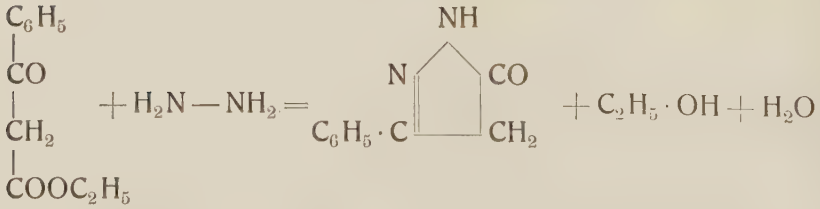
Von Curtius und Jay[1]) wurde durch Einwirkung von Acetessigester auf Hydrazinhydrat das 3-Methyl-5-Pyrazolon dargestellt:



Behandelt man dieses Pyrazolon mit Phosphoroxychlorid, so erhält man das 3-Methyl-5-Chlorpyrazol[2]):



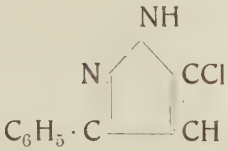
Analog dem 3-Methyl-5-Pyrazolon wurde auch das 3-Phenyl-5-Pyrazolon[3]) aus Benzoylessigester und Hydrazinhydrat erhalten:



---

[1]) Journ. d. prakt. Chemie 38, 121.
[2]) Diss. Lachwitz, Rostock 1908.
[3]) Annal. 352, 158.

und daraus das entsprechende 3-Phenyl-5-Chlorpyrazol[1]) erhalten:

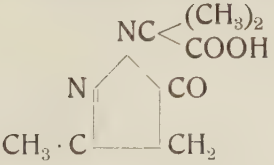


Das Wasserstoffatom der NH-Gruppe in der 1-Stellung durch Säure- resp. Esterrest zu ersetzen, war meine Aufgabe.

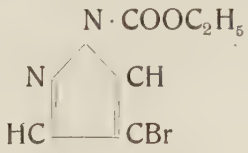
Säuren und Ester der Pyrazolone und Pyrazole wurden bisher nach den verschiedensten Reaktionen erhalten, welche jedoch meistens den Säurerest an Kohlenstoff gebunden in 3-, 4- oder 5-Stellung enthalten.

Von den Säuren und Estern, bei denen der Säurerest am 1 Stickstoffatom gebunden ist, sind nur wenige bekannt.

Das 1-Dimethylessigsäure-3-Methyl-5-Pyrazolon



wurde von Joh. Thiele und K. Heuser[2]) erhalten, indem sie Hydrazinisobuttersäure mit Acetessigester schüttelten und das 1-Carbonsäureäthylester-4-Brompyrazol[3])



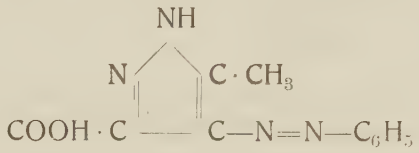
wurde durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester in ätherischer Lösung auf 4-Brompyrazol von Heulerisser dargestellt.

---

[1]) Annal. 352, 159.
[2]) Annal. 290, 20; Ber. 29, Ref. 276.
[3]) Dissert. Heulerisser, Jena 1895.

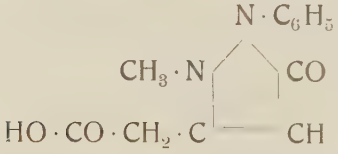
Viel zahlreicher sind die Säuren und Ester, welche den Carboxylrest an Kohlenstoff gebunden enthalten.

So wurde das 3-Carbonsäure-4-Phenylazo-5-Methylpyrazolon [1])

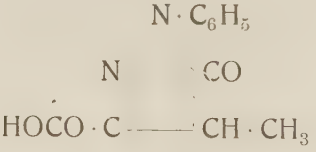


von Paul Simmich durch Kondensation von Phenylazoacetonoxalsäure mit Hydrazinsulfat bei Gegenwart von Alkali erhalten.

In den Höchster Farbwerken (D.R.P.) [2]) stellte man das 1-Phenyl-2-Methyl-3-Essigsäure-5-Pyrazolon



aus dem zugehörigen Ester durch Verseifen dar. Ebenfalls durch Verseifen mit alkoholischem Kali wurde von R. Arnold [3]) das 1-Phenyl-3-Carbonsäure-4-Methyl-5-Pyrazolon

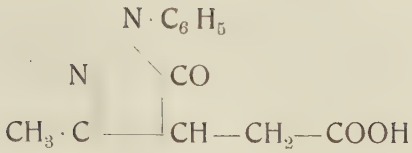


gewonnen.

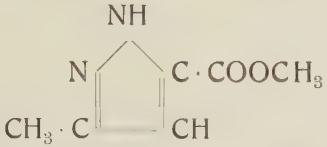
Durch Verseifen des Esters mit kochender 10%iger Schwefelsäure entstand nach L. Knorr und Alb. Blank [4]) das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Essigsäure-5-Pyrazolon:

---

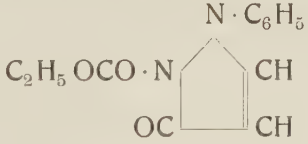
[1]) Dissert. Jena 1896.
[2]) Ber. 18, Ref. 469.
[3]) Ber. 21, Ref. 641; Annal. 246, 331.
[4]) Ber. 17, 2052.



P. Morenz[1]) erhielt durch Esterifizierung der entsprechenden Carbonsäure mit Methylalkohol und Salzsäure das 3-Methyl-5-Carbonsäuremethylesterpyrazol:

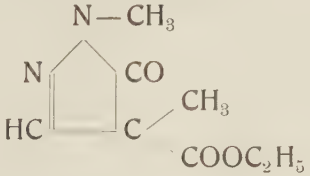


Nach einer Privatmitteilung an Cohn wurde von Lederer[2]) aus dem 1-Phenyl-3-Pyrazolon durch Behandeln mit Chlorkohlensäureester in alkoholischer Lösung das 1-Phenyl-2-Carbonsäureäthylesterpyrazolon



dargestellt.

Aus dem Silbersalz des 4-Carbonsäureäthylesterpyrazolons wurde durch Erhitzen mit Jodmethyl auf dem Wasserbade von S. Ruhemann[3]) das 1,4-Dimethyl-4-Carbonsäureäthylesterpyrazolon:

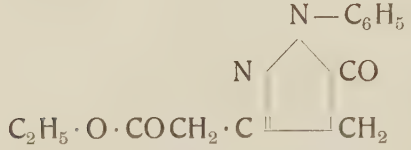


hergestellt.

---

[1]) Cohn, Pyrazolone und Pyrazole.
[2]) Cohn, Pyrazolone und Pyrazole.
[3]) Ber. 27, 1661.

Von den Höchster Farbwerken (D.R.P.) und von Pechmann[1]) wurde das 1-Phenyl-3-Essigsäureäthylester-5-Pyrazolon



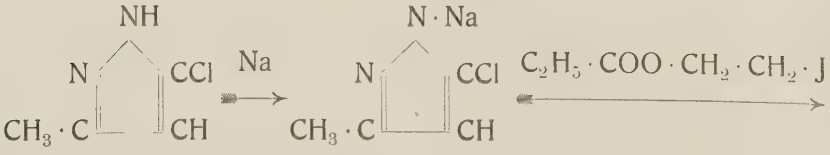
erhalten, indem gleiche Moleküle Acetondicarbonsäureester und Phenylhydrazin eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt wurden.

Wie die oben angeführten Beispiele zeigen, wurden die Säuren entweder durch Verseifen der zugehörigen Ester oder auf indirektem Wege erhalten, die Ester meistens durch Esterifizierung.

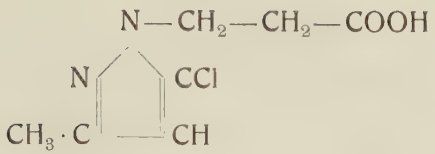
Meine Versuche erstreckten sich darauf, direkt aus dem oben angeführten 3-Methyl-5-Chlorpyrazol oder dem 3-Phenyl-5-Chlorpyrazol Säuren zu erhalten, da bei diesen der Eintritt des Säurerestes in eine andere Stellung als in 1-Stellung unwahrscheinlich ist.

Ich verfuhr dabei folgendermaßen: Das 3-Methyl-, resp. 3-Phenyl-5-Chlorpyrazol wurde in alkoholischem Natron (berechnete Menge Natrium) gelöst und dieser Lösung unter Umschütteln die berechnete Menge eines Esters z. B. des β-Jodpropionsäureesters zugefügt. Es trat immer starke Reaktion ein, die sich durch Erwärmen zu erkennen gab.

Die Reaktion dürfte durch folgende Gleichung ausgedrückt sein:



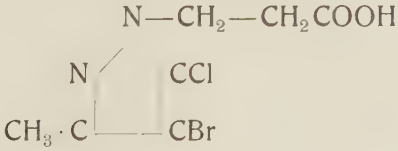
[1]) Ber. 24, Ref. 469; Annal. 261, 170.



Wie die Säuren isoliert wurden, ist im experimentellen Teil näher beschrieben.

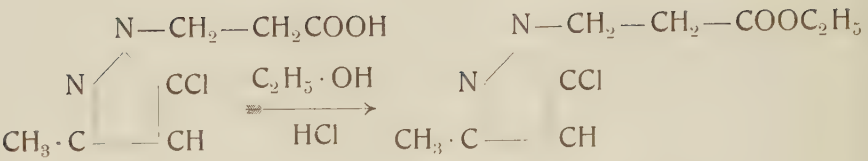
Die Säuren, die erhalten wurden, bildeten alle wohlkrystallisierte Körper. Es lassen sich von ihnen sehr leicht Ammonium-, Baryum-, Natrium- und Silbersalze herstellen, auch erhält man gut krystallisierte Jodmethylate. Letztere fungieren wohl mehr als jodwasserstoffsaure Salze, denn ein Antipyrin oder Thiopyrin, wie sich dieselben sonst leicht nach den Methoden von A. Michaelis aus den Jodmethylaten der Chlorpyrazole darstellen lassen, erhielt ich nicht. Daß vielleicht die Bildung eines nicht zu isolierenden Antipyrins stattfindet, darauf werde ich näher im experimentellen Teil meiner Arbeit eingehen.

Von den Säuren erhält man nach den allgemein üblichen Methoden durch Bromieren in Eisessiglösung sehr schön krystallisierte 4-Bromverbindungen:

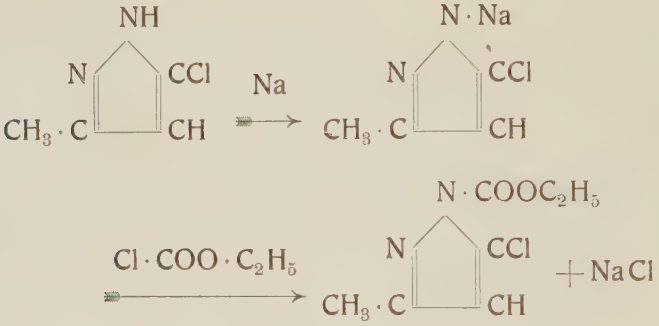


Mehr als ein Brom trat nicht in die betreffende Säure ein.

Zu den Estern gelangt man, wenn man die entsprechende völlig trockene Säure in absolut. Alkohol löst und in die Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet.

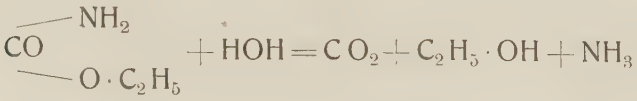


In einem Falle stellte ich einen Ester direkt dar und zwar das 1-Carbonsäureäthylester-3-Methyl-5-Chlorpyrazol, indem zuerst von dem 3-Methyl-5-Chlorpyrazol das Natriumsalz hergestellt wurde. Auf dieses ließ ich Chlorameisensäureester einwirken.

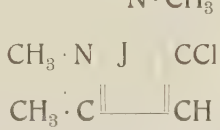


Die entsprechende Carbonsäure zu obigem Ester konnte ich nicht erhalten, da sie beim Isolieren, selbst bei größter Vorsicht, immer Kohlensäure abspaltete:

Diese Säure verhält sich also ähnlich wie das Urethan, das beim Behandeln mit Basen in Kohlensäure, Alkohol und Ammoniak zerfällt:



Die Ester stellen ölige, hellgelbe Körper dar. Mit Ausnahme des 1-Carbonsäureäthylester-3-Methyl-5-Chlorpyrazol liefern sie ein Jodmethylat. Bei letztgenanntem Ester erhielt ich bei den verschiedensten Versuchen das von A. Lachwitz[1]) dargestellte Jodmethylat des 1,3-Dimethyl-5-Chlorpyrazol:

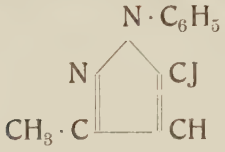


Antipyrine und Thiopyrine erhielt ich von den Estern nicht.

[1]) Dissert. Rostock 1908.

Experimenteller Teil.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Jodpyrazol.

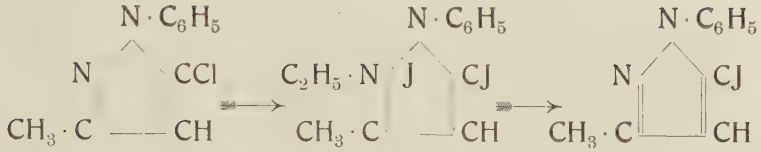


$C_{10}H_9N_2J$ Mol. Gew. 284.

Nach Michaelis und Pasternack[1]) stellt man das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Jodpyrazol her, indem man das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol mit überschüssigem Jodäthyl 6 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Der feste Körper, der in schönen, etwas gelblichen Krystallen das Rohr erfüllt, stellt das Jodäthylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Jodpyrazol dar. Zur Reinigung wäscht man diesen Körper mit Äther aus und krystallisiert ihn aus Wasser um. Zur Weiterverarbeitung kann man gleich das mit Äther ausgewaschene Präparat benutzen. Es enthält 2 Atome Jod, von denen das eine leicht, das andere schwer ersetzbar ist. Der Körper schmilzt bei 240°.

Bei Anwendung von 45 Gramm Chlorpyrazol und 45 Gramm Jodäthyl erhielt ich 56 Gramm des Jodäthylates. Man verwandelt letzteres in das 5-Jodpyrazol, indem man es im luftverdünnten Raum der Destillation unterwirft.

[1]) Ber. 31, 2907 und 32, 2409.



Bei 3—4 mm Druck und bei einer Temperatur von 150—170° destillierte eine braungelbe Flüssigkeit über. Bei Anwendung von 5 Gramm des Jodäthylates des Jodpyrazols erhielt ich 2,5 Gramm öliges Jodpyrazol.

Zu demselben Körper gelangte ich, wenn ich das Jodäthylat mit frisch gefälltem Chlorsilber kochte und dann das gebildete Chloräthylat im Vakuum der Destillation unterwarf. Bei 5 mm Druck und bei einer Temperatur von 130—160° destillierte das Jodpyrazol als bräunlichgelbe Flüssigkeit über. Aus 2 Gramm des Chloräthylates erhielt ich 0,8 Gramm Jodpyrazol.

Das Jodpyrazol, welches nach beiden Darstellungsweisen durch freies Jod stark gefärbt ist, löste ich in Äther auf und entfernte das überschüssige Jod durch Schütteln mit verdünntem Alkali.

Das auf diese Weise gereinigte Präparat bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die unter 5 mm Druck bei 130° siedet. An freier Luft erhitzt, zersetzt sich das Jodpyrazol.

Bei der Vornahme anderer Arbeiten ließ ich das Jodpyrazol längere Zeit im evakuierten Exsikkator stehen. Als ich es wieder in Arbeit nehmen wollte, hatten sich in dem Aufbewahrungsgefäß einige Krystalle abgeschieden.

Ich versuchte daher die ganze Masse zur Krystallisation zu bringen, was mir in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz leicht gelang. Besonders beim Reiben der abgekühlten Masse mit einem Glasstabe erreichte ich schnell das Erstarren des gesamten Körpers.

Als bestes Mittel zum Umkrystallisieren eignete sich Petroläther, aus dem der Körper in langen, weißen, gut ausgebildeten Krystallnadeln herauskam. Der Schmelzpunkt liegt bei 42°.

Das Jodpyrazol ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther, Ligroin und Benzol.

Jodbestimmung:

0,2590 g Substanz gaben 0,2140 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
44,71 % J	44,401 % J.

Salzsaures Salz des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Jodpyrazol.

$C_{10}H_9N_2J$, HCl.

Mol. Gew. 320,5.

Versetzt man das Jodpyrazol mit einer kleinen Menge conc. Salzsäure, so löst es sich darin auf. Nach längerem Stehen und besonders beim Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich das salzsaure Salz aus.

Auch erhielt ich es, indem ich das Jodpyrazol in wasserfreiem Äther auflöste und in diese Lösung einen langsamen Strom von getrocknetem Salzsäuregas einleitete.

Man leitet entweder Salzsäuregas ein bis zur vollständigen Fällung des salzsauren Salzes und krystallisiert dieses dann aus absolutem Alkohol um, oder aber nur solange, bis sich die ätherische Lösung trübt. In letzterem Falle scheidet sich dann das Salz nach längerem Stehen allmählich aus.

Es bildet kleine weiße Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 165° besitzen. Bei Wasserzusatz tritt Zersetzung des Salzes in Jodpyrazol und Salzsäure ein.

Chlorbestimmung:

0,1405 g Substanz ergaben 0,0645 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
11,070 % Cl	11,31 % Cl.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Jodpyrazol.

$(C_{10}H_9N_2J, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Mol. Gew. 977.

Bei Auflösen des Jodpyrazols in einem Überschuß von conc. Salzsäure und Hinzufügen von Platin-

chloridlösung bildet sich das Platindoppelsalz. Ich wandte bei der Darstellung 2 Mol. Jodpyrazol und 1 Mol. H_2PtCl_4 an. Das Salz schied sich in kleinen gelblichen Krystallen aus, die sich am besten aus conc. Salzsäure umkrystallisieren ließen. Ich erhielt aus dieser Lösung wohlausgebildete dicke Krystalle, die bei 186° schmolzen. Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0,1610 g Substanz verloren beim Trocknen bei 105° 0,0050 g Wasser.

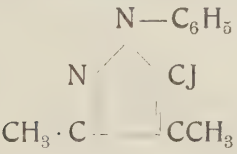
Berechnet:	Gefunden:
3,55 % H_2O	3,10 % H_2O.

Platinbestimmung:

0,1560 g Trockensubstanz gaben 0,0310 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
19,85 % Pt	19,87 % Pt.

1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Jodpyrazol.



$C_{11}H_{11}N_2J$ Mol. Gew. 298.

Zunächst stellte ich das Dimethylpyrazolon[1]) her, indem ich zu 130 g Methylacetessigester 110 g frisch destilliertes Phenylhydrazin hinzufließen ließ. Nachdem die lebhafte Reaktion vorüber ist, läßt man erkalten, hebt das auf der braunen, öligen Masse schwimmende Wasser im Scheidetrichter ab und erhitzt im Ölbad 10 Minuten lang auf 140°. Das zähe Reaktionsprodukt gießt man

[1]) Annal. 238, 162.

darauf in feinem Strahle in eine Schale mit Äther, wobei sich das Pyrazolon krystallinisch abscheidet. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, erhält man es in weißen Krystallen, die bei 128—132° schmelzen.

Aus dem Pyrazolon erhält man das 5-Chlorpyrazol[1]), indem man 1 Mol. Pyrazolon mit 1½ Mol. Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr 10—12 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt gießt man langsam unter Umrühren in kaltes Wasser ein. Nach dem Erkalten schüttelt man, nachdem man die Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht hat, mit Äther aus. Den ätherischen Auszug trocknet man über Kaliumcarbonat. Nach dem Abdunsten des Äthers destilliert man die ölige Flüssigkeit im luftverdünnten Raum, wo bei 8 mm Druck und 170° das Chlorpyrazol als eine klare, ölige Flüssigkeit übergeht. Beim Abkühlen erstarrt es zu einer Krystallmasse.

Durch Erhitzen von 10 Teilen Chlorpyrazol mit 8 Teilen Jodäthyl im Einschmelzrohr 10 Stunden lang auf 150°, erhält man das Jodäthylat des Jodpyrazols in Form gelblicher Krystalle, die mit Äther ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 224° liefern.

Aus 10 g Chlorpyrazol erhielt ich 11 g reines Jodäthylat.

Letzteres destillierte ich im luftverdünnten Raum, wobei sich unter einem Druck von 8 mm und bei 120° das Jodäthyl abspaltete und ich so das 5-Jodpyrazol erhielt.

Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Äther schwach gelblich gefärbte Krystalle, die bei 102° schmelzen.

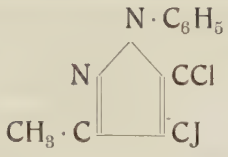
Jodbestimmung:

1. 0,2046 g Substanz gaben 0,1587 g AgJ.
2. 0,3618 g Substanz gaben 0,2804 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
42,6% J	1. 41,91% J
	2. 42,15% J.

[1]) Ber. 31, 3193.

1-Phenyl-3-Methyl-4-Jod-5-Chlorpyrazol.



$C_{10}H_8N_2JCl$ Mol. Gew. 318,5.

Zur Herstellung dieses Körpers löste ich 1 g 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol [1]) in wenig Alkohol auf und fügte dieser Lösung eine alkoholische Lösung der berechneten Menge Jod (0,66 g) zu. Als Überträger des Jods benutzte ich 1 g Quecksilberchlorid, ebenfalls in Alkohol gelöst. Das ganze Gemisch kochte ich auf und goß es nach dem Erkalten in Wasser ein. Es schied sich dabei ein braunes Öl ab, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde einige Male zur Entfernung von überschüssigem Jod mit verdünnter Natronlauge behandelt. Nach dem Verdunsten der über Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung erhielt ich ein hellgelbes Öl, das beim Abkühlen in einer Eismischung erstarrte.

Neben der 4-Jodverbindung bildete sich aus dem kleinen Überschuß von Jod und dem Quecksilberchlorid immer etwas Quecksilberjodid, das sich sehr schwer von der Jodverbindung trennen ließ. Jedoch erhielt ich durch häufiges Umkrystallisieren aus Petroläther die 4-Jodverbindung in langen weißen, derben Krystallen rein. Der Körper schmilzt bei 60°.

Besser verfährt man bei der Darstellung des 4-Jodpyrazols folgendermaßen:

Man löst 10 Mol. Chlorpyrazol in wenig heißem Alkohol und fügt der siedenden Lösung eine warme Lösung von 8 Mol. Jod in Alkohol zu. Dieser Mischung setzt man 2 Mol. Jodsäure, in sehr wenig heißem Wasser gelöst, zu. Nachdem das Ganze noch kurze Zeit im Sieden erhalten wurde, goß ich es nach dem

[1]) Ber. 31, 2908.

Abkühlen in Wasser ein, wobei sich die 4-Jodverbindung als Öl abschied. Letztere wurde dann wie oben mit Äther unter Zusatz von wenig Natronlauge ausgeschüttelt und nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers aus Petroläther umkrystallisiert. Der Körper hatte ebenfalls den Schmelzpunkt von 60°. Die Ausbeute der 4-Jodverbindung nach dieser Methode war bedeutend besser, wie bei der vorher beschriebenen.

Anstatt des Alkohols kann man auch Eisessig als Lösungsmittel anwenden. Jedoch ist wegen der besseren Ausbeute des Körpers der Alkohol dem Eisessig vorzuziehen.

Halogenbestimmung:
0,2979 g Substanz lieferten 0,3531 g Halogensilber.

Berechnet:	Gefunden:
51,02% Halogen.	50,88% Halogen.

Salzsaures Salz des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Jod-5-Chlorpyrazols.

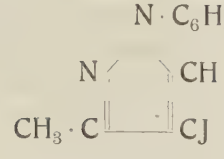
$C_{10}H_8N_2JCl$, HCl.
Mol. Gew. 355.

Man leitet in eine Lösung von 1-Phenyl-3-Methyl-4-Jod-5Chlorpyrazol in wasserfreiem Äther einen trocknen Strom von Salzsäuregas ein. Das Salz scheidet sich dann in kleinen weißen Krystallen aus, die nach dem Absaugen, Abspülen mit Äther und nach dem Abpressen auf Ton einen Schmelzpunkt von 116° besaßen und vollkommen analysenrein waren. Das Salz löst sich leicht in absolutem Alkohol und läßt sich auch unter Zusatz von conc. Salzsäure daraus umkrystallisieren. Durch Wasser wird es zersetzt.

Chlorbestimmung:
0,1607 g Substanz gaben 0,0667 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
10,0% Cl.	9,95% Cl.

1-Phenyl-3-Methyl-4-Jodpyrazol.



$C_{10}H_9N_2J$ Mol. Gew. 284.

Man stellt zunächst durch Kondensation von Acetessigester mit Phenylhydrazin das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon [1]) dar. Hieraus erhält man nach der Methode von Stoermer, die auch Straßmann [2]) im Großen anwandte durch Reduktion von Phosphortribromid und rotem Phosphor (15 g Pyrazolon, 34 g Phosphortribromid, 5 g roten Phosphor) bei einer Temperatur von 200° im Einschmelzrohr (12 Stunden lang) das Pyrazol.

Das Reaktionsprodukt wurde tropfenweise mit Wasser zersetzt und, nachdem die starke Reaktion vorüber war, wobei Phosphor- und Bromwasserstoff entwich, mit verdünnter Natronlauge aus dem Rohr leicht herausgespült. Das Pyrazol wurde darauf mit Wasserdämpfen übergetrieben. In der mit Eis gekühlten Vorlage erstarrt das als Öl übergehende Pyrazol zu einem farblosen, weißen Körper, der bei 37° schmilzt. Die Ausbeute ist eine sehr gute.

Aus dem Pyrazol stellte ich die Jodverbindung dar, indem ich zu einer heißen Lösung von 10 Mol. Pyrazol in wenig Alkohol eine siedende Lösung von 8 Mol. Jod in Alkohol und als Jodüberträger 2 Mol. Jodsäure hinzufügte. Das Ganze erhielt ich noch kurze Zeit im Sieden. Das Gemisch entfärbte sich dabei fast vollständig, ein Zeichen, daß das Jod aufgenommen wurde. Nach dem Erkalten goß ich es in Wasser, nahm die letzten Spuren von überschüssigem Jod mit verdünnter Natronlauge weg und ätherte das 4-Jodpyrazol aus. Nach

[1]) Annal. 238, 147.

[2]) Inaug.-Dissert., Rostock 1906.

dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine bräunlichgelbe Flüssigkeit, die ich, da sie nicht fest wurde, im luftverdünnten Raume der Destillation unterwarf. Das 4-Jodpyrazol ging bei 25 mm Druck und bei einer Temperatur von 175—180° konstant über.

Es bildet ein gelbliches Öl, das in Äther, Alkohol, Chloroform und Petroläther löslich ist.

Man kann den Körper auch erhalten, indem man Pyrazol, Jod und Jodsäure in Eisessig gelöst, längere Zeit am Rückflußkühler kocht.

Jodbestimmung:
0,6755 g Substanz gaben 0,5575 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
44,7% J	44,58% J.

Salzsaures Salz des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Jodpyrazol.

$C_{10}H_9N_2J$, HCl

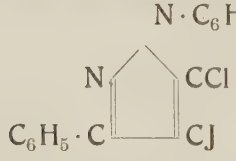
Mol. Gew. 320,5,

Man löst das Jodpyrazol in wasserfreiem Äther und leitet solange Salzsäuregas in langsamem, trocknem Strome ein, bis die Lösung gesättigt ist. Es scheidet sich das salzsaure Salz in weißen Krystallen aus, die einen Schmelzpunkt von 118° besitzen.

Chlorbestimmung:
0,7158 g Substanz gaben 0,3116 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
11,07% Cl	10,7% Cl.

1,3-Diphenyl-4-Jod-5-Chlorpyrazol.



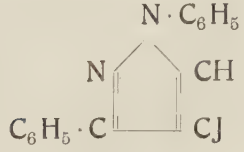
$C_{15}H_{10}N_2JCl$ Mol. Gew. 380,5.

Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich 2,5 g des von A. Michaelis und Walter Willert aus dem 1,3-Diphenylpyrazolon[1]) erhaltenen 1,3-Diphenyl-5-Chlorpyrazol[2]) in wenig Alkohol auf und fügte dieser Lösung eine alkoholische Jodlösung (0,9 g Jod) zu. Der siedenden Mischung gab ich als Jodüberträger 0,17 g Jodsäure, in sehr wenig Wasser gelöst, zu. Dann wurde das ganze Gemisch noch einige Zeit im Sieden erhalten und nach dem Erkalten in Wasser eingegossen. Am Grunde des Wassers schied sich ein durch Jod gefärbtes braunes Öl aus, das ich mit Äther aufnahm. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des überschüssigen Jods mehrere Male mit sehr verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers erhielt ich schwach gefärbte Krystalle, die ich aus Petroläther, worin der Körper ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisierte. Aus dieser Lösung kam der Körper in sehr schönen weißen Nadeln heraus, die einen Schmelzpunkt von 117—118° hatten.

Halogenbestimmung:
0,1790 g Substanz gaben 0,1785 g Halogensilber.

Berechnet:	Gefunden:
42,7 % Halogen	42,79 % Halogen.

1,3-Diphenyl-4-Jodpyrazol.



$C_{15}H_{11}N_2J$ Mol. Gew. 346.

Ich ging zur Herstellung des Jodpyrazols von dem 1,3-Diphenylpyrazol[3]) aus, welches ich aus dem 1,3-Diphenylpyrazolon erhielt.

[1]) Ber. 20, 2545.
[2]) Annal. 358, 171.
[3]) Ber. 26, 114.

Man erhält das Pyrazolon, indem man 24 g Benzoylessigester mit 10,8 g Phenylhydrazin mischt. Die Masse erwärmt sich von selbst und trübt sich. Nach kurzem Stehen scheidet sich auf Zusatz von Äther das Pyrazolon rein weiß aus.

Hieraus gewinnt man das Pyrazol, indem man nach der bewährten Methode von Stoermer 15 g Pyrazolon mit 20 g Phosphortribromid und 5 g amorphen Phosphor 12 Stunden lang bei einer Temperatur von 180—200° im Einschmelzrohr erhitzt. Den alkalisch gemachten Rohrinhalt äthert man aus und destilliert nach dem Verdunsten des Äthers das Pyrazol zwecks Reinigung mit Wasserdampf ab.

Nach einer anderen Methode[1]) erhitzt man 15 g Pyrazolon, nachdem man es innig mit 30 g Phosphorpentasulfid verrieben hat, mehrere Stunden lang auf etwa 200° im Ölbade. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Sodalösung aufgenommen und dann mit Wasserdampf abdestilliert.

Man krystallisiert in beiden Fällen aus Ligroin um und erhält das reine Pyrazol, welches einen Schmelzpunkt von 84—85° besitzt.

Die Methode von Stoermer ist der letzteren bei weitem vorzuziehen, da sie die beste Ausbeute gibt. Ich erhielt dabei 66% Ausbeute an Pyrazol, während ich bei dem Behandeln des Pyrazolons mit Phosphorpentasulfid nicht mehr wie 40—45% Pyrazol erhielt.

1 g des Pyrazols wurde dann in Alkohol aufgelöst und mit 0,4 g Jod in Alkohol versetzt. Dem siedenden Gemisch setzte ich 0,16 g Jodsäure in wenig Wasser gelöst zu und erwärmte das Ganze noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Nach etwa $^1/_2$stündigem Stehenlassen schieden sich weißgelbe Nadeln aus, die ich an der Saugpumpe abnutschte.

---

[1]) Ber. 24, Ref. 648.

Das beigemengte überschüssige Jod entfernte ich durch Auswaschen mit sehr verdünnter Natronlauge.

Durch Umkrystallisieren aus viel Petroläther erhielt ich das 4-Jodpyrazol in weißen Krystallen, die einen Schmelzpunkt von 65° haben.

Bei der Darstellung dieses Körpers darf man das Gemisch von Pyrazol, Jod und Jodsäure nicht zu lange erhitzen, da dann teilweise Zersetzung eintritt. Meistens wird dann der Körper so stark durch überschüssiges Jod verunreinigt, daß letzteres sich selbst durch häufiges Umkrystallisieren nicht daraus entfernen läßt.

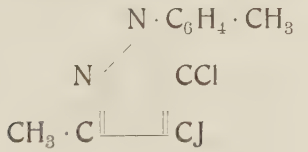
Der Körper löst sich leicht in Äther und Chloroform, schwerer in Petroläther.

Jodbestimmung:

1. 0,2609 g Substanz gaben 0,1800 g AgJ
2. 0,2424 g Substanz gaben 0,1660 g AgJ

Berechnet:	Gefunden:
36,7 % J	1. 37,2 % J.
	2. 37,00 % J.

1-p-Tolyl-3-Methyl-4-Jod-5-Chlorpyrazol.



$C_{11}H_{10}N_2JCl$ Mol. Gew. 332,5.

Als Ausgangsmaterial für diesen Körper diente mir das 1-p-Tolyl-3-Methyl-5-Pyrazolon[1]), das man bekommt, wenn man gleiche Mol. Tolylhydrazin und Acetessigester im Ölbad bei 140° kondensiert. Diese Methode jedoch gibt nur eine sehr geringe Ausbeute an Pyrazolon, vielmehr bildet sich dabei ein Körper in großer Menge, der nicht wie das Pyrazolon einen Schmelzpunkt von 140° besitzt, sondern von 180°.

[1]) Ber. 17, 550.

Ich benutzte daher die viel einfachere und schönere Methode zur Darstellung des Pyrazolons nach Michaelis[1]). Man erreicht damit eine fast quantitative Ausbeute.

Danach mischt man gleiche Moleküle des p-Tolylhydrazins mit Acetessigester, wobei schon in der Kälte Reaktion eintritt. Nach etwa $^1/_2$stündigem Stehenlassen kocht man das Reaktionsprodukt mit soviel Natronlauge, als zur Lösung nötig ist. Es geht alles bis auf einen kleinen Teil von harzigen Nebenprodukten in Lösung. Von diesen filtriert man ab und scheidet dann das Pyrazolon durch Übersättigen mit verdünnter Salzsäure aus. Es fällt dabei rein weiß aus und kann gleich weiter verarbeitet werden. Der Schmelzpunkt des Pyrazolons liegt bei 140°.

Hieraus stellte ich das 5-Chlorpyrazol dar, indem ich 24 g des Pyrazolons mit 60 g Phosphoroxychlorid 12 Stunden lang auf 150° im Einschmelzrohr erhitzte. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen und nach dem Neutralisieren mit Natronlauge durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Die in der abgekühlten Vorlage sich ausscheidenden weißen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert.

1 g des Chlorpyrazols wurde in wenig Alkohol gelöst und dann eine Lösung von 0,5 g Jod in Alkohol zugesetzt. Dieser Mischung wurden 0,2 g Jodsäure in wenig Wasser gelöst beigefügt und das Ganze dann kurze Zeit gekocht. Es trat fast vollständige Entfärbung der Lösung ein.

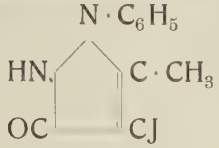
Nach dem Erkalten der Lösung krystallisierte die 4-Jodverbindung in feinen Nadeln aus. Ich krystallisierte sie nach dem Abpressen und Trocknen im Exsikkator aus Petroläther um und erhielt lange weiße Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 98° besaßen.

Halogenbestimmung:
0,3244 g Substanz gaben 0,3651 g Halogensilber.

Berechnet:	Gefunden:
48,8 % Halogen	48,31 % Halogen.

[1]) Ann. Chem. 361, 293 Anmerk.

1-Phenyl-5-Methyl-4-Jod-3-Pyrazolon.



$C_{10}H_9N_2J$ Mol. Gew. 300.

Zunächst wurde das 3-Pyrazolon [1]) hergestellt, indem ich 15 g Monoacetylphenylhydrazin mit 13 g Acetessigester in einem Kolben mischte und dieser Mischung in kleinen Portionen allmählich 14 g Phosphortrichlorid zusetzte. Die eintretende HCl-Entwicklung wird beim Nachlassen durch Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt und das Reaktionsprodukt zuletzt in 10%ige Salzsäure eingegossen, worin sich das Pyrazolon löst. Der Rückstand wird nochmals mit Salzsäure behandelt und die gesamte Lösung dann unter Abkühlen genau mit Ammoniak neutralisiert, wobei sich das Pyrazolon ausscheidet.

Zur Darstellung der 4-Jodverbindung löst man 10 Mol. des 3-Pyrazolons in wenig Alkohol auf und fügt der siedenden Lösung zuerst eine heiße Lösung von 8 Mol. Jod in Alkohol, dann 2 Mol. Jodsäure, die in wenig Wasser gelöst sind, hinzu. Die Mischung erhält man dann noch kurze Zeit im lebhaften Sieden. Beim Hinzufügen der Jodsäure zu dem Pyrazolon-Jodgemisch tritt unter plötzlichem Aufwallen Entfärbung ein. Die Jodverbindung fällt auch sofort krystallinisch aus.

Sie löst sich sehr schwer in Alkohol, Chloroform, Petroläther, Benzol und Ligroin, dagegen leichter in Toluol auf.

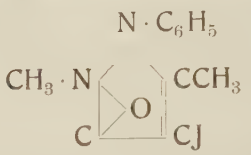
Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiert, erhielt ich die 4-Jodverbindung in sehr schönen, weißen Krystallen, die bei 215° schmilzen. Bei 205° tritt Gelbfärbung des Körpers ein, aber erst bei 215° schmilzt er unter Zersetzung zu einer rotbraunen Flüssigkeit.

[1]) Annal. 338, 279.

Jodbestimmung:
0,3217 g Substanz gaben 0,2500 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
42,33 % J	41,99 % J.

1-Phenyl-5-Methyl-4-Jod-3-Antipyrin.

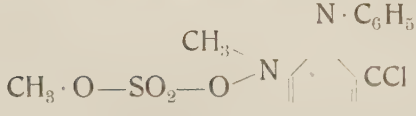


Dieses 4-Jod-3-Antipyrin wurde hergestellt, indem ich das 1-Phenyl-5-Methyl-4-Jod-3-Pyrazolon mit einem Überschuß von Dimethylsulfat entweder auf dem Wasserbade oder auf freier Flamme solange erhitzte, bis ein herausgenommener Tropfen sich klar in Wasser löste. Die braun gefärbte Lösung wurde längere Zeit mit chemisch reiner Tierkohle gekocht, dann filtriert und noch heiß mit überschüssiger Natronlauge zersetzt. Das Antipyrin schied sich dann nach dem Erkalten aus. Durch öfteres Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder besser aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol erhielt ich das Antipyrin rein, in Form schwach gelbgefärbter Blättchen. Es besitzt einen Schmelzpunkt von 145 °.

Jodbestimmung:
0,3154 g Substanz gaben 0,2372 AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
40,4 % J	40,6 % J.

Sulfatmethylatverbindung des 1,3-Diphenyl-4-Jod-5-Chlorpyrazol.



$C_{17}H_{16}N_2O_4SClJ$ Mol. Gew. 506,5.

Ich erhitzte das 1,3-Diphenyl-4-Jod-5-Chlorpyrazol mit einem Überschuß von Dimethylsulfat solange auf einer kleinen Flamme am Rückflußkühler, bis eine herausgenommene Probe sich klar in Wasser löste. Nach dem Erkalten der Lösung schied sich ein Körper aus, der sich bei der Analyse als eine Sulfatmethylatverbindung erwies. Die aus Chloroform umkrystallisierte Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 239°.

Schwefelbestimmung:

0,1826 g Substanz gaben 0,0865 g $BaSO_4$.

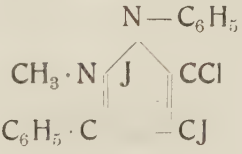
Berechnet:	Gefunden:
6,3 % S	6,4 % S.

Halogenbestimmung:

1. 0,2024 g Substanz gaben 0,1471 g Halogensilber.
2. 0,3672 g Substanz gaben 0,2739 g Halogensilber.

Berechnet:	Gefunden:
32,08 Halogen	1. 31,9 % Halogen
	2. 32,02 % Halogen.

Jodmethylat des 1,3-Diphenyl-4-Jod-5-Chlorpyrazol.



$C_{16}H_{13}N_2J_2Cl$ Mol. Gew. 522,5.

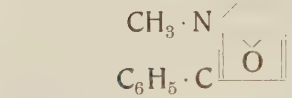
Man löst obiges Sulfatmethylat in viel heißem Wasser und setzt eine conc. Jodkaliumlösung zu. Das Jodmethylat fällt dann in weißen, kleinen Krystallen aus, die sich in einem Gemisch von Wasser und Alkohol leicht lösen. In anderen Lösungsmitteln ist der Körper ziemlich unlöslich. Das Jodmethylat schmilzt bei 235°. Die direkte Jodbestimmung wurde in wässrig-alkoholischer Lösung vorgenommen.

Jodbestimmung.

0,2123 g gaben 0,0960 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
24,30 % J	24,39 % J.

1,3-Diphenyl-4-Jod-5-Antipyrin



$C_{16}H_{13}N_2JO$ Mol. Gew. 376.

Dieses Antipyrin erhält man, wenn man das Jodmethylat des 1,3-Diphenyl-4-Jod-5-Chlorpyrazol mit einem Überschuß von frisch gefälltem Silberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt und dann bis auf ein kleines Volum eindampft. Das Reaktionsprodukt schüttelte ich dann einige Male mit Chloroform aus. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine gelbliche Krystallmasse, die ich aus absolutem Alkohol umkrystallisierte. Das Antipyrin besitzt einen Schmelzpunkt von 185° und bildet derbe, ein wenig gelbliche Krystalle.

Jodbestimmung:

0,3623 g Substanz gaben 0,2240 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
33,7 % J	33,4 % J.

Versuche zur Darstellung der Jodidchloride der Pyrazole.

1. Verhalten des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Jodpyrazols bei der Einwirkung von Chlor.

Ich verfuhr bei dem Behandeln der Jodpyrazole mit Chlor analog der Herstellung der Jodidchloride bei den aromatischen[1]) Körpern, indem ich 1 g des 5-Jodpyrazols in etwa 5 g Petroläther auflöste und unter Eiskühlung in diese Lösung einen trocknen, langsamen Strom von Chlor einleitete. Nach einiger Zeit schied sich eine gelblich-weiße flockige Masse ab, die ich auf einem Filter sammelte und mit wenig Petroläther auswusch. Nach kurzem Aufbewahren, auch im evakuierten Exsikkator, wurde die Masse jedoch schmierig und erst nach längerer Zeit wieder fest. Aus Eisessig umkrystallisiert, erhielt ich einen gelben krystallinischen Körper, der bei 136—137° schmolz.

Die Halogenbestimmungen gaben keine genauen Resultate für folgendes Jodidchlorid:

$$\begin{matrix} & & N \cdot C_6H_5 \\ & N & \quad CJ : Cl_2 \\ CH_3 \cdot C & & \quad CH \end{matrix}$$

Jedoch ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein solches entstanden, nur ist dieser Körper viel zersetzlicher wie die aromatischen Verbindungen dieser Art und verliert schon bei den Versuchen ihn zu seiner Reinigung umzukrystallisieren Chlor. Letzteres konnte wie bei den aromatischen Jodidchloriden auch direkt nachgewiesen werden.

Analysen:

1. 0,2375 g Substanz gaben 0,3185 g Halogensilber.
2. 0,1424 g Substanz gaben 0,1974 g Halogensilber.
3. 0,1754 g Substanz gaben 0,2428 g Halogensilber.

[1]) Ber. 25, 2632 und 3494.

Berechnet:	Gefunden:
55,9% Halogen	1. 51,3% Halogen.
	2. 52,6% Halogen.
	3. 52,6% Halogen.

Um aus diesem Jodidchlorid eventuell eine Jodosoverbindung zu erhalten, rieb ich es mit überschüssiger Natronlauge oder mit Silberoxyd oder mit Natriumcarbonatlösung an. Unter Braunfärbung entstand eine harzige Masse, die nach einigen Stunden fest wurde. Der feste gelbe Körper wurde abgenutscht und getrocknet und dann aus Alkohol umkrystallisiert, woraus er in weißen Nadeln auskrystallisierte. Er schmilzt bei 108°. Es war aber keine Jodosoverbindung entstanden, sondern durch die Einwirkung der Natronlauge ein 5-Jod-4-Chlorpyrazol:

entstanden.

Halogenbestimmungen:

1. 0,1468 g Substanz ergaben 0,1678 g Halogensilber.
2. 0,2076 g Substanz ergaben 0,2383 g Halogensilber.
3. 0,2547 g Substanz ergaben 0,2938 g Halogensilber.
4. 0,3385 g Substanz ergaben 0,3911 g Halogensilber.

Berechnet:	Gefunden:
51,02% Halogen	1. 49,04% Halogen.
	2. 49,2 % Halogen.
	3. 49,49% Halogen.
	4. 49,63% Halogen.

Die Differenzen von berechneten und gefundenen Halogen sind darauf zurückzuführen, daß es recht schwer hielt, den Körper ganz rein zu erhalten.

2. Einwirkung von Chlor auf das 1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Jodpyrazol.

Bei allen Versuchen der Einwirkung von Chlor auf diesen Körper entstanden nur ölige und harzige Produkte, die selbst nach langem Stehen nicht fest wurden.

3. Einwirkung von Chlor auf das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Jod-5-Chlorpyrazol.

3 g der Jodverbindung wurden in Petroläther aufgelöst und in die abgekühlte Lösung ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Es schied sich allmählich eine gelbe amorphe Masse ab, die sehr bald an der Luft ölig wurde.

Das Öl wurde mit Petroläther ausgewaschen und dann aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Nach einiger Zeit schieden sich aus dieser Lösung einige gelbliche Kryställchen ab, die einen Schmelzpunkt von 83° hatten.

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Jodpyrazols in Eisessig schied sich zunächst nichts aus. Erst beim Abdunsten der Eisessiglösung hinterblieb ein öliger Körper, der nicht fest wurde.

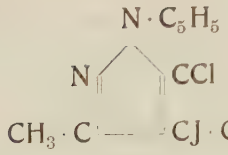
Auch beim Behandeln des Jodpyrazols mit Chlorkalk in Chloroform oder in Eisessiglösung, erhielt ich nur ölige Produkte.

Das oben beschriebene Produkt der Einwirkung von Chlor löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigäther, Eisessig und Benzol, etwas schwieriger in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Toluol, schwer in Ligroin.

Aus Benzol und Toluol kam es in Form kleiner Kryställchen heraus, die bei 83° schmolzen.

Leitete ich Chlor in eine Lösung des Jodpyrazols in gleichen Teilen Chloroform und Eisessig ein, so schied sich zunächst nichts aus. Erst auf Zusatz von Petroläther oder Ligroin erhielt ich einen öligen Körper, der bald fest wurde und nach dem Umkrystallisieren mit dem obigen bei 83° schmelzenden übereinstimmte.

Es entsteht hier in allen Fällen sicher auch ein Jodidchlorid, wenn auch die Zahlen an gefundenem Halogen zu hoch waren. Es ist eben recht schwierig, diese Körper analysenrein zu erhalten. Dem Jodidchlorid würde folgende Formel zu geben sein:



Halogen- und direkte Chlorbestimmung:

1. 0,1819 g Substanz gaben 0,3304 Halogensilber.
2. 0,1678 g Substanz gaben 0,1459 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
59,9% Halogen	63,7% Halogen
18,2% Cl	21,5% Cl.

Bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Jodid-Chlorid erhielt ich das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Jod-5-Chlorpyrazol zurück.

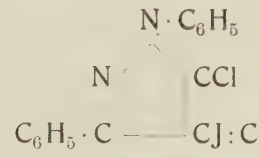
4. Einwirkung von Chlor auf das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Jodpyrazol.

Bei allen Versuchen erhielt ich nur harzige und ölige Produkte.

5. Einwirkung von Chlor auf 1,3-Diphenyl-4-Jod-5-Chlorpyrazol.

2 g der Jodverbindung löste ich in etwa 2 g Chloroform und setzte dieser Lösung 5 g Petroläther zu. Dann leitete ich in die Lösung einen langsamen, trocknen Chlorstrom bis zur Sättigung ein. Es schied sich allmählich eine gelbe amorphe Masse aus, deren Menge sich durch Zusatz von Petroläther vermehrte. Nach dem Absaugen blieb eine harzige Masse zurück, die jedoch nach kurzer Zeit im evakuierten Exsikkator erstarrte. Nach dem Zerreiben wurde der Körper noch etwa 24 Stunden im Exsikkator über Kalihydrat aufbewahrt, um die letzten Spuren von anhaftendem Chlor zu entfernen. Der Körper schmilzt bei 132°. Die Analysen fielen, je nachdem der Körper

kürzere oder längere Zeit im Exsikkator gelegen hatte, verschieden aus. Es handelt sich in diesem Falle sicher um folgendes Jodidchlorid:



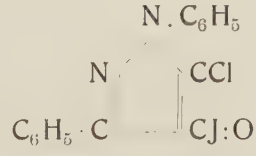
Halogenbestimmungen:

1. 0,1984 g Substanz gaben 0,3120 g Halogensilber.
2. 0,2100 g Substanz gaben 0,3202 g Halogensilber.
3. 0,3323 g Substanz gaben 0,4939 g Halogensilber.

Berechnet:	Gefunden:
51,7 % Halogen	1. 54,9 % Halogen.
	2. 53,4 % Halogen.
	3. 52,1 % Halogen.

Einwirkung von Natronlauge auf das Jodidchlorid.

Bei der Einwirkung von Natronlauge erhielt ich in diesem Falle eine Jodosoverbindung von folgender Zusammensetzung:



Ich rieb einen Teil der Chlorverbindung mit Wasser an und setzte soviel verdünnte Natronlauge hinzu, bis das Gemisch alkalisch reagierte. Nach etwa 24stündigem Stehenlassen filtrierte ich den gelben Rückstand von der Lauge ab und krystallisierte ihn nach dem Abpressen und Trocknen aus absolutem Alkohol um. Der Körper krystallisierte aus diesen Lösungsmitteln in weißen, glänzenden Nadeln aus, die einen Schmelzpunkt von 95° besaßen.

Halogenbestimmung:

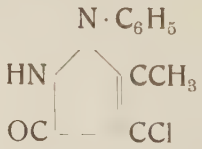
1. 0,0928 g Substanz gaben 0,0897 g Halogensilber.
2. 0,2185 g Substanz gaben 0,2081 g Halogensilber.

Berechnet:	Gefunden:
40,9% Halogen	1. 41,5% Halogen.
	2. 40,8% Halogen.

6. Einwirkung von Chlor auf das 1-Phenyl-5-Methyl-4-Jod-3-Pyrazolon.

Da sich das 4-Jodpyrazolon in allen Lösungsmitteln sehr schwer auflöste, so schüttelte ich es mit Chloroform an und leitete dann unter Abkühlen Chlor ein. In dem Maße als Chlor eingeleitet wurde, löste sich die 4-Jodverbindung auf, während sich die ganze Flüssigkeit rotbraun färbte. Nach längerem Stehenlassen schied sich ein Öl ab, in dem sich einige zitronengelbe Krystalle befanden, die bei 140° schmolzen; da sie aber nur in geringer Menge vorlagen, waren sie nicht zu analysieren.

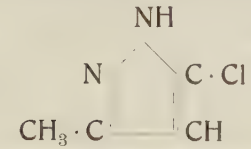
Kocht man das ölige Produkt mit Wasser, so erhält man neben einer gelben Lösung einen unlöslichen weißen Rückstand, der aus 1-Phenyl-4-Chlor-5-Methyl-3-Pyrazolon



besteht und einen Schmelzpunkt von 261° besitzt.

Über Säurederivate des 3-Methyl-5-Chlorpyrazols.

3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



Als Ausgangsmaterial für die Reihe der nun folgenden Körper diente mir das von A. Lachwitz[1]) hergestellte 3-Methyl-5-Chlorpyrazol.

Um zu diesem Körper zu gelangen, muß man zunächst das 3-Methyl-5-Pyrazolon[2]) darstellen, welches man durch Kondensation von Acetessigester mit Hydrazinhydrat erhält.

Das Hydrazinhydrat, welches im Handel als 50%ige, sehr teure Lösung zu erhalten ist, benutzte ich nicht, sondern ich stellte es mir selbst aus dem viel billigeren Hydrazinsulfat her.

Zu diesem Zwecke[3]) mischt man in einer Kupferretorte gleiche Teile Hydrazinsulfat und trocknes, mittelfein zerriebenes Kalihydrat. Dieser Mischung gibt man dann etwa 5 ccm Wasser zu und schließt die Kupferblase darauf möglichst schnell an den schon vorher aufgestellten Kühler an. Es tritt unter starker Erwärmung eine heftige Reaktion ein, sodaß schon ein Teil des Hydrazinhydrates überdestilliert. Später, wenn die Reaktion nachgelassen hat destilliert man durch Erwärmen mit einem guten Bunsenbrenner weiter. Das wässrige Destillat wird bei gewöhnlichem Druck öfter fraktioniert. Der zwischen 117—120° übergehende Teil ist fast ganz reines Hydrazinhydrat. Ich erhielt auf diese Weise etwa 84% der reinen Verbindung.

Übrigens kann man das von 100—117° an übergehende Destillat, ebenso das von 120—125° noch recht

[1]) Dissert. Rostock 1908.

[2]) Journ. f. pract. Chemie 39, 52.

[3]) Handbuch der anorgan. Chemie v. Friedheim I, 1, 194.

gut zur Darstellung von Pyrazolon gebrauchen, da es noch Hydrazinhydrat in wechselnder Menge enthält.

Auch verbesserte ich die Ausbeute an Hydrazinhydrat noch, indem ich den in der Retorte befindlichen Rückstand mit etwa 50 ccm conc. Kalilauge versetzte und dann wiederum der Destillation unterwarf.

Einen Übelstand hat die Methode der Gewinnung von Hydrazinhydrat, nämlich den, daß die Kupferblase bei der Destillation zu sehr angegriffen wird und nur für verhältnismäßig wenige Destillationen benutzt werden kann. Vielleicht eignet sich eine Retorte aus Eisen besser dazu.

Vermittelst des Hydrazinhydrates erhält man das 3-Methyl-5-Pyrazolon, indem man Acetessigester in Wasser suspendiert und solange unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade Hydrazinhydrat hinzufügt, bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagiert.

Nach dem Erkalten scheidet sich das Pyrazolon aus. Ebenso erhält man bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge noch reichliche Mengen des Körpers. Letzterer schmilzt bei 215°.

Aus 100 g Hydrazinsulfat erhielt ich 37 g Pyrazolon.

In weniger guter Ausbeute erhielt ich auch das Pyrazolon nach der Methode von Knorr[1]) indem ich 65 g Hydrazinsulfat in eine Lösung von 58 g Kalihydrat in 500 g Wasser eintrug und dann 65 g Acetessigester zusetzte. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade eingedampft und das Pyrazolon dem bei der Reaktion entstehenden Kaliumsulfat durch mehrmaliges Ausziehen mit heißem absolutem Alkohol entzogen. Die Ausbeute betrug nur 16 g Pyrazolon.

37 g des Pyrazolons wurden mit 55 g Phosphoroxychlorid 12 Stunden lang bei einer Temperatur von 140 bis 145° im Einschmelzrohr erhitzt. Bei niedrigerer und höherer Temperatur leidet die Ausbeute. Bosz[2]) erhitzte das Pyrazolon-Phosphoroxychlorid-Gemisch bei ver-

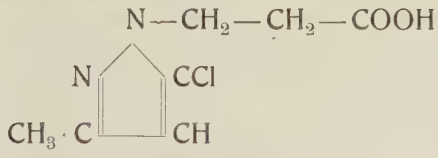
[1]) Ber. 29, 253.

[2]) Privatmitteilung v. Bosz (s. auch Dissert. Rostock 1908).

schiedenen Temperaturen im Rohr und bekam, wie er in einer Kurve zeigt, den höchsten Grad der Ausbeute bei 145° und zwar 81 % Chlorpyrazol. Allerdings stellte er seine Versuche nur immer mit 5 g Pyrazolon an und ätherte das Reaktionsprodukt sechsmal aus. Bei der Anwendung von mehr Pyrazolon fand ich jedoch, daß die Ausbeute doch höchstens bis auf 70 % stieg, wie auch A. Lachwitz[1]) angibt.

Der gelblichrot gefärbte Rohrinhalt wurde in Eiswasser gegossen, dann mit Natronlauge bis zur neutralen oder noch schwach sauren Reaktion versetzt und dann ausgeäthert. Der Schmelzpunkt liegt bei 119°.

1-Propionsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_7H_9N_2O_2Cl$ Mol. Gew. 188,5.

Ehe ich zu diesem Körper gelangte, hatte ich einige Fehlversuche zu verzeichnen.

Ich versuchte durch direktes Zusammenbringen von Chlorpyrazol und β-jodpropionsaurem Äthyl zu dem Ester zu gelangen, aus dem man dann durch Verseifen die Säure erhalten konnte.

Zu diesem Zwecke wurde das Chlorpyrazol einmal mit der berechneten Menge, ein anderes Mal mit einem Überschuß von β-jodpropionsaurem Äthyl auf 202° im Ölbade erhitzt; hierbei trat jedoch Zersetzung ein.

Bei einem anderen Versuch erhitzte ich das Chlorpyrazol mit einem Überschuß von β-jodpropionsaurem Äthyl unter Zusatz von etwas Äther 12 Stunden lang im Einschmelzrohr auf Wasserbadtemperatur. Der

[1]) Inaug.-Dissert., Rostock 1908.

Rohrinhalt wurde in Wasser eingegossen und dann mit Natronlauge ausgeschüttelt. Hierbei war überhaupt keine Einwirkung beider Körper aufeinander eingetreten.

Ich versuchte nun direkt zu der Säure zu gelangen, indem ich die oben genannten Substanzen in alkalischer Lösung auf einander einwirken ließ.

5 g Chlorpyrazol wurden in wenig Alkohol gelöst, alkoholische Kalilauge im Überschuß zugesetzt und unter Umschütteln in kleinen Portionen die berechnete Menge (9,8 g) β-jodpropionsaures Äthyl zugegeben. Es trat Erwärmung der Mischung ein, außerdem schied sich Jodkalium (4,5 g) aus. Von letzterem filtrierte ich ab und erhitzte die Lösung noch etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach Zusatz von etwas Alkali dampfte ich die Lösung auf dem Wasserbade ein, nahm den Rückstand mit Wasser auf und schüttelte die Lösung zur Entfernung des Chlorpyrazols, das sich zum Teil abgeschieden hatte, mit Äther aus. Ich erhielt so etwa die Hälfte des angewendeten Chlorpyrazols (2,3 g) zurück. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei sich ein braun-gelbes Öl abschied, das ich mit Äther aufnahm. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein öliges Produkt, das in einer Kältemischung und durch Reiben mit einem Glasstabe erstarrte. Nach dem Abpressen auf Ton und nach dem Trocknen krystallisierte ich den Körper aus Benzol um. Es resultierten aus dieser Lösung schöne, derbe Krystalle, die bei 94° schmolzen. Petroläther und Ligroin nehmen von dem Körper fast nichts auf. Wie die Analysen zeigen, hatte ich hier in der Tat das 1-Propionsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol erhalten.

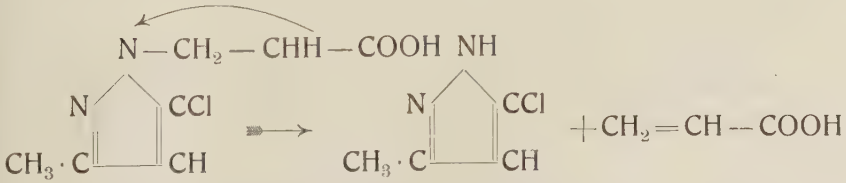
Um bei der Darstellung der Säure eine bessere Ausbeute zu ermöglichen, verfuhr ich folgendermaßen: Ich löste das Chlorpyrazol in einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat, die ich durch Auflösen der berechneten Menge von metallischem Natrium in Alkohol erhielt.

Dieser Lösung wurde dann die berechnete Menge β-jodpropionsaures Äthyl zugesetzt und dann am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Man muß nach einiger Zeit die Reaktion prüfen. Ist sie nicht mehr alkalisch, so setzt man noch etwas Alkali zu, auch kann man noch eine kleine Menge des Jodpropionsäureesters zugeben. Sonst verfährt man wie oben.

Als sehr gutes Trennungsmittel der Säure von nicht verändertem Chlorpyrazol erwies sich Ammoniakflüssigkeit. In Ammoniak löst sich nämlich das Chlorpyrazol nicht, wohl aber die Säure mit großer Leichtigkeit.

Das von Alkohol abgedunstete Reaktionsprodukt wird mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, worin sich alles außer dem Chlorpyrazol löst. Letzteres kann man dann einfach abfiltrieren oder mit Äther ausschütteln. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers wird die Säure dann aus Benzol umkrystallisiert.

Destilliert man die Säure, so spaltet sie sich in Chlorpyrazol und Acrylsäure. Beide Produkte gehen bei einer Temperatur von 140—164° über:



Ich wies beide Körper nach, indem ich das Destillat mit Wasser behandelte, worin sich die Acrylsäure löst. Letztere identifizierte ich, indem ich in Eisessiglösung die Bromverbindung herstellte und die Bildung dieser durch den Schmelzpunkt von 64° nachwies. Das Chlorpyrazol ließ sich durch seinen Schmelzpunkt, ebenso durch seine Bromverbindung, die bei 140° schmilzt, erkennen.

Chlorbestimmung:

0,3584 g Substanz gaben 0,2701 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
18,8% Cl	18,64% Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,1463 g Substanz gaben bei 14° und bei 751 mm Barometerstand 18,8 ccm N.

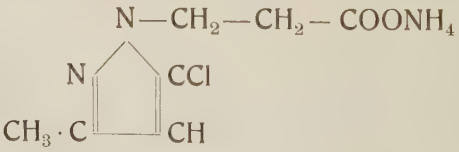
Berechnet:	Gefunden:
14,85% N	14,9% N.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

1. 0,1232 g Substanz gaben 0,2024 g CO_2 und 0,0669 g H_2O.
2. 0,1321 g Substanz gaben 0,2146 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
44,56% C	1. 44,79% C
4,7% H	6,1% H
	2. 44,29% C
	5,09% H.

Ammoniumsalz des 1-Propionsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_7H_{12}N_3O_2Cl$ Mol. Gew. 205,5

Ich stellte das Ammoniumsalz dar, indem ich die Säure in Ammoniak löste und die Lösung zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade eindampfte. Den Rückstand löste ich in Alkohol und

erhielt das Ammoniumsalz durch Eindampfen der alkoholischen Lösung auf ein kleines Volum in sehr schönen weißen Krystallen, die 1 Mol. Alkohol enthielten.

Stickstoffbestimmung:

0,1317 g Substanz gaben bei 19° und 771 mm Barometerstand 18,4 ccm N.

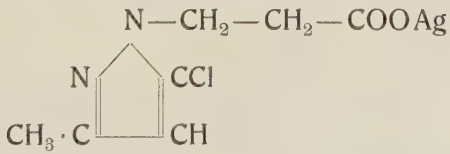
Berechnet:	Gefunden:
16,69% N (+ 1 Alkohol)	16,57% N.
20,43% N (ohne 1 Alkohol)	

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1010 g Substanz gaben 0,1589 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
42,9 % C (+ 1 Alkohol)	42,9% C
7,1 % H (+ 1 Alkohol)	6,60% H.
40,87% C (ohne 1 Alkohol)	
5,83% H („ 1 Alkohol)	

Silbersalz des l-Propionsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_7H_8N_2O_2AgCl$ Mol. Gew. 295,5.

Das Silbersalz stellte ich aus dem Ammoniumsalz der Säure dar, indem ich letzteres in Wasser löste und die Lösung dann mit Silbernitratlösung im Überschuß versetzte. Das Salz schied sich in kompakten, etwas harzigen Massen ab. Ich reinigte es, indem ich es mit Alkohol kochte. Es löste sich darin nicht auf, wurde aber durch das Kochen damit fest. Ich sammelte dann

das Salz auf einen Filter und befreite es durch Auswaschen mit Wasser und nachher mit Alkohol von überschüssigem Silbernitrat.

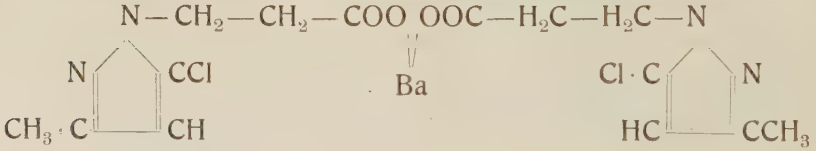
Um das Silbersalz zu analysieren, oxydierte ich es mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr. Da nicht alles Silber des Körpers mit dem Chlor desselben sich zu Silberchlorid verbindet, sondern sich nebenher noch Silbernitrat bildet, so setzte ich nach dem Ausspülen aus dem Einschmelzrohr noch einige Tropfen Salzsäure zu. Hierbei schied sich noch Chlorsilber aus.

Silberbestimmung:

0,2120 g Substanz gaben 0,1029 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
36,54% Ag	36,5% Ag.

Baryumsalz des 1-Propionsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_{14}H_{16}N_4O_4Cl_2Ba$ Mol. Gew. 512,43.

Ich erhielt dieses Salz durch Auflösen der Säure in Barytwasser. Den Überschuß von Baryumhydroxyd entfernte ich durch Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung, verjagte die überschüssige Kohlensäure durch Erhitzen und filtrierte dann von dem ausgeschiedenen Baryumcarbonat ab. Das Filtrat dampfte ich auf ein kleines Volumen ein. Nach dem Erkalten schied sich das Baryumsalz analysenrein aus.

Es bildet kleine, weiße, blätterförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Das Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

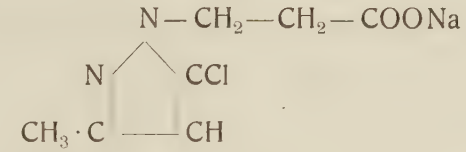
0,4436 g Substanz verloren 0,0399 g Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
9,5 % H_2O	8,99 % H_2O.

Baryumbestimmung:

Berechnet:	Gefunden:
26,7 % Ba	26,14 % Ba.

Natriumsalz des l-Propionsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_7H_8N_2O_2ClNa$ Mol. Gew. 210,5.

1 Mol. der Säure wurde mit ½ Mol. chemisch reinem, bei 105° getrocknetem, wasserfreiem Natriumcarbonat einige Zeit lang in wenig Wasser am Steigrohr erhitzt. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das Natriumsalz blieb in kleinen Nadeln zurück.

Es ist leicht in Wasser, dagegen schwer in Alkohol löslich.

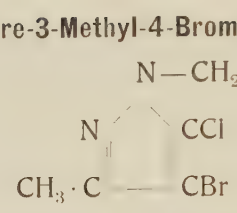
Analysiert wurde der Körper, indem ich eine abgewogene Menge im Tiegel mit einigen Tropfen conc. reiner Schwefelsäure abrauchte und den Rückstand von Natriumsulfat bis zur Gewichtskonstanz leicht glühte.

Natriumbestimmung:

0,2193 g Substanz gaben 0,0726 g Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
10,9 % Na	10,72 % Na.

1-Propionsäure-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazol.



$C_7H_8N_2O_3ClBr$ Mol. Gew. 267,5.

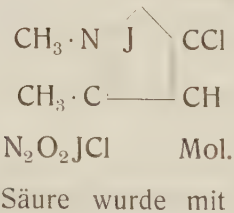
1,6 g der Säure wurden in Eisessig gelöst und dieser Lösung 0,68 g Brom in Eisessig zugefügt. Nach dem Eingießen in Wasser wurde die 4-Bromverbindung, die in viel Wasser löslich ist, ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers und nach Zusatz von etwas Wasser schied sich der Körper fest ab. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhielt ich ihn in derben, weißen Krystallen, die bei 113° schmelzen.

Halogenbestimmung:

1. 0,2554 g Substanz gaben 0,3113 g Halogensilber.
2. 0,2131 g Substanz gaben 0,2618 g Halogensilber.

Berechnet:	Gefunden:
43,1 % Halogen	1. 42,44 % Halogen.
	2. 42,79 % Halogen.

Jodmethylat des 1-Propionsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_8H_{12}N_2O_2JCl$ Mol. Gew. 330,5.

1 Mol. der Säure wurde mit $1^1/_2$ Mol. Jodmethyl und etwa 5 ccm Methylalkohol 12 Stunden lang im Einschmelzrohr im Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen des Rohres nahm ich einen starken Druck wahr.

Der flüssige, jodfarbige Inhalt, wurde auf dem Wasserbade eingedampft und dann der Rückstand in sehr wenig Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung versetzte ich mit soviel Äther, daß eine schwache Trübung entstand. Nach einiger Zeit krystallisierte das Jodmethylat in kleinen, weißen Krystallen aus, die einen Schmelzpunkt von 142° besaßen.

Das Jodmethylat löst sich leicht in Wasser, ebenso in Alkohol; in Äther ist es unlöslich.

Ich analysierte den Körper, indem ich das Jod in wässriger Lösung direkt fällte.

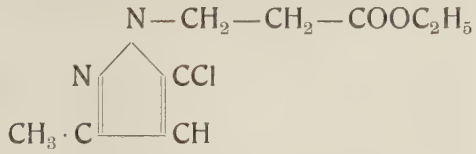
Jodbestimmung:

0,1925 g Substanz gaben 0,1355 AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
38,42 % J	38,2 % J.

Ein Antipyrin ließ sich aus dem Jodmethylat unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nicht erhalten. Es trat sowohl beim Behandeln des Jodmethylats mit Natronlauge und mit Natriumcarbonat, als auch mit Silberoxyd eine Zersetzung ein, die sich durch einen eigentümlichen, sehr unangenehmen Geruch bemerkbar machte. Das bei der Reaktion isolierte Produkt war in allen Fällen auch halogenhaltig.

Äthylester des l-Propionsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_9H_{13}N_2O_2Cl$ Mol. Gew. 216,5.

Man löst die Säure in Alkohol und leitet dann bis zur Sättigung Salzsäuregas in einem trocknen Strome ein. Nach dem Abdunsten der Lösung auf ein kleines Volum wurde sie in Wasser gegossen, wobei sich der

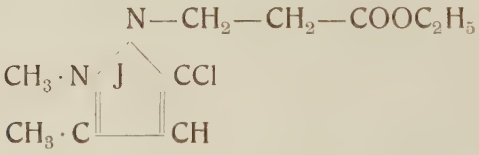
Ester ölförmig am Grunde des Gefäßes abschied. Er wurde dann mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung der Salzsäure mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Nach dem Abtrennen wurde die ätherische Lösung auf dem Wasserbade abgedunstet, wobei der Ester als hellgelbes Öl zurückblieb. Er wurde dann im Vakuum getrocknet.

Stickstoffbestimmung:

0,1437 g Substanz gaben bei 23° und bei 767 mm Barometerstand 16,8 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
12,93% N	13,30% N.

Jodmethylat des Äthylesters des 1-Propionsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_{10}H_{16}N_2O_2JCl$ Mol. Gew. 358,5.

1 Mol. des Esters erhitzte ich mit $1^1/_2$ Mol. Jodmethyl und etwa 5 ccm Methylalkohol 12 Stunden lang im Einschmelzrohr im Wasserbade. Aus der Lösung wurde das Jodmethylat mit Äther gefällt. Zur Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und wiederum mit Äther gefällt.

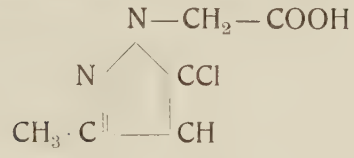
Es stellt direkt nach der Fällung weiße Krystalle dar, die sich an der Luft jedoch bald gelb färben. Der Körper schmilzt bei 136°.

Es fiel mir auf, daß ich beim Analysieren der Jodmethylate der Ester, entgegen dem sonstigen Verhalten der Jodmethylate, stets zuviel Jod fand.

Jodbestimmung:
0,2761 g Substanz gaben 0,1845 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
35,42 % J	36,07 % J.

1-Essigsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_6H_7N_2O_2Cl$ Mol. Gew. 174,5.

Analog dem 1-Propionsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol wurde auch diese Säure erhalten.

Zu einer Lösung von 5 g Chlorpyrazol in 50 ccm alkoholischer Natronlauge (3,0 met. Natrium in 50 ccm Alkohol) setzte ich nach und nach 5,5 g chloressigsaures Äthyl hinzu, wobei unter starker Erwärmung und Abscheidung von Chlornatrium Reaktion eintrat. Nach längerem Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch noch etwa 4—5 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und während des Kochens der alkalischen Flüssigkeit noch etwa 1—2 g chloressigsaures Äthyl hinzugefügt. Hierdurch verbesserte sich die Ausbeute an Säure wesentlich, wie ich bei mehreren Versuchen konstatierte.

Die alkoholische, noch alkalisch reagierende Flüssigkeit — reagierte sie sauer, so wurde noch etwas Alkali zugegeben — wurde nach dem Abfiltrieren des Natriumchlorids zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und zur Entfernung von unverändertem Chlorpyrazol mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrige Flüssigkeit wurde dann mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Säure krystallinisch abschied. Sie wurde darauf mit Äther, worin sie schwerer als das 1-Propionsäure-

3-Methyl-5-Chlorpyrazol löslich ist, ausgeschüttelt und aus Wasser umkrystallisiert.

Ich erhielt die Säure auf diese Weise analysenrein, in weißen Nädelchen, die bei 199° schmelzen.

Die Säure löst sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, ebenso in viel Äther. Man kann sie destillieren, wobei sie unzersetzt übergeht.

Chlorbestimmung:

0,3977 g Substanz gaben 0,3247 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
20,3 % Cl	20,19 % Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,1714 g Substanz gaben bei 24° und 768 mm Barometerstand 24 ccm N.

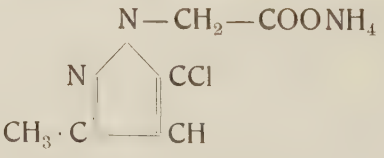
Berechnet:	Gefunden:
16,04 % N	15,87 % N.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1716 g Substanz gaben 0,2577 g CO_2 und 0,0730 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
41,20 % C	40,95 % C
4,01 % H	4,7 % H.

Ammoniumsalz des 1-Essigsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_6H_{10}N_3O_2Cl$ Mol. Gew. 191,5.

Die Säure wurde in Ammoniak gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks zur Trockne verdampft.

Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung auf ein kleines Volumen verdunstet. Das Ammoniumsalz krystallisierte dann in kleinen, blättrigen Krystallen, die 1 Mol. Alkohol enthalten, aus.

Bei längerem Liegen an der Luft verliert das Salz den Alkohol, wie die Analysen zeigen.

Stickstoffbestimmung:

1. 0,1169 g Substanz gaben bei 20° und 757 mm Barometerstand 18,8 ccm N.

2. 0,1816 g Substanz gaben bei 20° und 760 mm Barometerstand 33,8 ccm N.

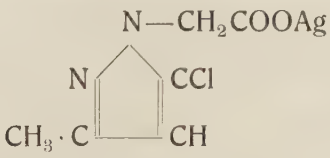
Berechnet:	Gefunden:
1. 17,69 % N (+ 1 Alkohol)	1. 18,1 % N (+ 1 Alkohol).
2. 21,9 % N (ohne 1 Alkohol)	2. 21,31 % N (ohne 1 Alkohol)

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1821 g Substanz gaben 0,2501 g CO_2 und 0,0879 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
37,59 % C, 5,2 % H ohne Alkohol	37,4 % C, 5,3 % H.

Silbersalz des l-Essigsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_6H_6N_2O_2AgCl$ Mol. Gew. 281,5.

Man erhält das Silbersalz, wenn man das Ammoniumsalz der Säure in Wasser löst und die Lösung mit Silbernitratlösung im Überschuß versetzt.

Das Salz schied sich chlorsilberähnlich in kompakten Massen ab. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde es zur Reinigung verschiedene Male mit Alkohol behandelt.

Es stellt so ein weißes, schweres Pulver dar.

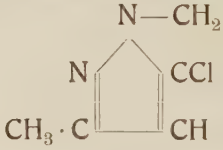
Analysiert wurde es analog dem Silbersalz des 1-Propionsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.

Silberbestimmung:

0,2218 g Substanz gaben 0,1134 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
38,3 % Ag	38,45 % Ag.

Natriumsalz des 1-Essigsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_6H_6N_2O_2ClNa$ Mol. Gew. 196,5.

1 Mol. Säure wurde mit $^1/_2$ Mol. chemisch reinem, zuvor getrocknetem, entwässertem Natriumcarbonat einige Zeit lang in wässriger Lösung am Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde dann zur Krystallisation eingedampft, wobei das Salz nach dem Erkalten auskrystallisierte. Es stellt ein weißes, kleinkrystallinisches Pulver dar und enthält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0,4368 g Substanz verloren 0,0827 g Krystallwasser.

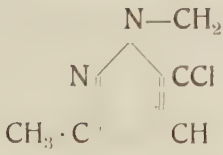
Berechnet:	Gefunden:
18,63 % H_2O	18,9 % H_2O.

Natriumbestimmung:

0,4368 g Substanz gaben 0,1306 g Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
9,52 % Na	9,68 % Na.

Baryumsalz des 1-Essigsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_6H_6N_2O_2Cl\,{}^1/_2Ba$. Mol. Gew. 242.

Die Säure wurde in Barytwasser gelöst und der Überschuß von Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Die Lösung samt dem Niederschlag von Baryumcarbonat wurde zur Entfernung der überschüssigen Kohlensäure aufgekocht. Dann wurde von dem Niederschlage abfiltriert und die klare Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Erkalten schied sich das Baryumsalz analysenrein aus. Es stellt ein kleinkrystallinisches Pulver dar, mit 5 Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0,5786 g Substanz verloren 0,0899 g Krystallwasser.

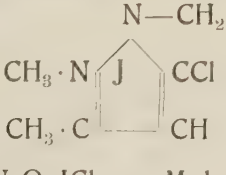
Berechnet:	Gefunden:
15,6 % H_2O	15,5 % H_2O.

Baryumbestimmung:

0,5786 g Substanz gaben 0,2342 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
23,86 % Ba	23,67 % Ba.

Jodmethylat des 1-Essigsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_7H_{10}N_2O_2JCl$ Mol. Gew. 316,5.

1 Mol. Säure wird mit $1^1/_2$ Mol. Jodmethyl und etwa 5 ccm Methylalkohol 12 Stunden lang im Einschmelzrohr

im Wasserbade erhitzt. Das flüssige Einwirkungsprodukt wurde nach dem Herausspülen aus dem Rohre auf dem Wasserbade eingedampft. Den Rückstand löste ich in sehr wenig Alkohol und versetzte die Lösung bis zur schwachen Trübung mit Äther. Aus der alkoholisch-ätherischen Lösung krystallisierte das Jodmethylat in kleinen, gelblich-weißen Krystallen aus, die einen Schmelzpunkt von 156° besitzen.

Jodbestimmung:

0,3358 g Substanz gaben 0,2470 g AgJ.

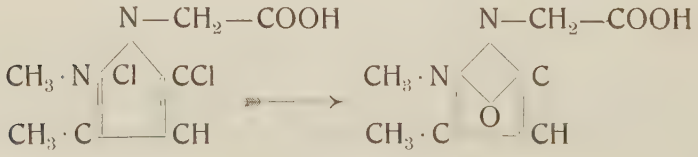
Berechnet:	Gefunden:
40,12% J	39,72% J.

l-Essigsäure-3-Methyl-5-Antipyrin.

Dieser Körper war bei den verschieden angestellten Versuchen nicht zu fassen, jedenfalls nicht in analysenreiner Form zu erhalten.

Bei den Versuchen zur Darstellung desselben wurde zunächst das Jodmethylat der Säure mit der berechneten Menge von Natronlauge (hergestellt durch Auflösen von met. Natrium in Alkohol, Verdunsten zur Trockne und Aufnahme mit Wasser) oder mit Natriumcarbonat oder mit Silberoxyd, nach den bekannten Darstellungsweisen für Antipyrine, behandelt. Diese Methoden führten zu keinem Resultate.

Ich versuchte daher, durch das Chlormethylat der Säure zu dem Antipyrin zu gelangen.



Das Jodmethylat wurde in wässriger Lösung solange mit einem Überschuß von Chlorsilber gekocht, bis sich kein Jod mehr nachweisen ließ. Dann wurde die klare, filtrierte Lösung des Chlormethylates der Säure mit der berechneten Menge Natron zur Trockne verdunstet.

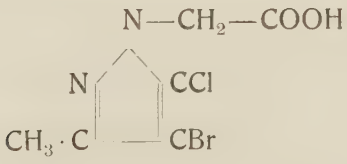
Den dunkelgefärbten Rückstand zog ich mehrere Male mit Alkohol aus, behandelte die alkoholische Lösung mit chemisch reiner Tierkohle und dampfte das Filtrat vollständig ein.

Es hinterblieb ein braunrotes Öl, das sich in Wasser klar auflöste und das frei von Chlor war.

Dieses Öl gab mit Eisenchlorid die für die Antipyrine charakteristische tiefrote Färbung und ebenso mit salpetriger Säure eine Grünfärbung.

Jedoch war aus dem Öl mit den verschiedensten Lösungsmitteln das Antipyrin nicht zu isolieren.

1-Essigsäure-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazol.



$C_6H_6N_2O_2ClBr$. Mol. Gew. 253,2.

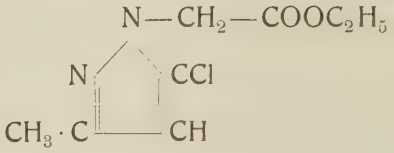
1 Mol. der Säure wurde in Eisessig gelöst und dazu 1 Mol. Brom in Eisessig in kleinen Portionen hinzugegeben. Das Brom wurde glatt aufgenommen. Beim Eingießen in Wasser schied sich die 4-Bromverbindung aus. Sie wurde nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol in perlmutterglänzenden Blättchen rein erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 197°.

Halogenbestimmung:

0,2668 g Substanz gaben 0,3485 gr Halogen.

Berechnet:	Gefunden:
45,56% Halogen	45,35% Halogen.

Äthylester des 1-Essigsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_8H_{11}N_2O_2Cl$ Mol. Gew. 202,5.

Man löst die Säure in Alkohol und leitet unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Die alkoholische Lösung dampft man dann auf ein kleines Volum ein und gießt den Rückstand in Wasser. Hierbei scheidet sich der Ester ölig ab.

Man muß das Eindampfen der alkoholischen Lösung bis auf ein kleines Volum vornehmen, bevor man sie in Wasser einträgt. Unterläßt man dieses und gießt, ohne eingedampft zu haben, in Wasser, so scheidet sich nicht der Ester, sondern die Säure aus. Vermutlich bewirkt dieses der große Überschuß der Salzsäure.

Dann schüttelt man den Ester mit Äther aus und die ätherische Lösung zur Entfernung von Salzsäure mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung.

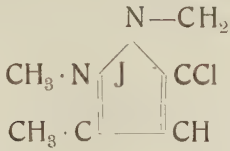
Nach dem Abdunsten des Äthers und Trocknen im Vakuum bleibt der Ester als hellgelbes Öl zurück.

Stickstoffbestimmung:

0,1285 g Substanz gaben bei 24° und 763 mm Barometerstand 16 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
13,82% N	14,01% N.

Jodmethylat des Äthylesters des 1-Essigsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



$C_9H_{14}N_2O_2JCl$ Mol. Gew. 344,5.

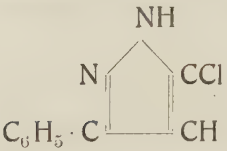
1 Mol. Ester und $1^1/_2$ Mol. Jodmethyl wurden mit etwa 5 ccm Methylalkohol 12 Stunden lang im Einschmelzrohr im Wasserbade erhitzt. Nach dem Ausspülen aus dem Rohr wurde das Jodmethylat mit Äther gefällt. Ich löste es darauf in wenig Alkohol und fällte es nochmal mit Äther aus. Das Jodmethylat stellt kleine weiße Krystalle dar, die sich an der Luft schon nach kurzer Zeit gelb färben. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 130°.

Jodbestimmung:

0,2207 g Substanz gaben 0,1508 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
36,86 % J	36,92 % J.

3-Phenyl-5-Chlorpyrazol.



Man geht zur Darstellung dieses Chlorpyrazols von dem 3-Phenyl-5-Pyrazolon[1]) aus, welches man erhält, wenn man 90 g Benzoylessigester mit 50 g 50%iger Hydrazinhydratlösung und etwa 50 g Alkohol in einem Kolben mischt. Der Kolben wird verschlossen und das

[1]) Annal. 352, 158.

Gemisch von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Nach etwa 4 Stunden hat sich die Reaktion größtenteils vollzogen. Um sie vollständig zu machen, erhitzt man das Gemisch noch etwa ½ Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten saugt man die Krystalle ab und wäscht mit wenig Alkohol und Äther aus. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 236°.

Aus dem Pyrazolon wurde das Chlorpyrazol[1]) gewonnen, indem man 10 g Phenylpyrazolon mit 15 g Phosphoroxychlorid und 5 g Benzol 10 Stunden lang im Einschmelzrohr auf eine Temperatur von 190—200° erhitzt.

Der Rohrinhalt wird nach dem Erkalten in kaltes Wasser gegossen, das nicht gelöste braune Öl abgetrennt, mit Wasser gekocht und dann mit Natronlauge geschüttelt. Letztere löst alles Chlorpyrazol. Das Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, das abgeschiedene Chlorpyrazol abfiltriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 142°.

Wie ich bei der Darstellung konstatierte, kann man die Ausbeute an Chlorpyrazol noch wesentlich verbessern, wenn man die neutralisierte Lösung, aus der das Chlorpyrazol abgeschieden wurde, noch stark ansäuert. Es fällt dabei noch eine Menge Chlorpyrazol aus.

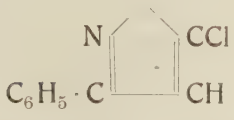
Beim Umkrystallisieren des Chlorpyrazols hat man große Mengen von Wasser nötig, außerdem muß man recht lange bis zur völligen Lösung kochen. Ich setzte deshalb dem Wasser etwas Alkohol zu und erzielte dadurch eine viel leichtere Lösung des Körpers. Daß die Reinheit eines derartig umkrystallisierten Chlorpyrazols dieselbe ist, als wenn man nur Wasser zum Umkrystallisieren verwendet, zeigt der Schmelzpunkt.

Das Chlorpyrazol bildet eine papierähnliche oder asbestartige Masse.

---

[1]) Annal. 352, 159.

1-Essigsäure-3-Phenyl-5-Chlorpyrazol.



$C_{11}H_9N_2O_2Cl$ Mol. Gew. 236,5.

Aus obigem 3-Phenyl-5-Chlorpyrazol wurde die Säure hergestellt, indem ich 5 g desselben in 50 ccm alkoholischer Natronlauge (berechnete Menge met. Na) auflöste und dieser Mischung allmählich 4 g chloressigsaures Äthyl zugab. Es trat unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlornatrium Erwärmung des Gemisches ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde das Gemisch noch etwa 5 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Im Laufe dieser Zeit wurde noch eine kleine Menge chloressigsaures Äthyl zugefügt und die Mischung öfter auf seine Alkalität geprüft. Die alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde nach dem Abfiltrieren von Chlornatrium schließlich zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und dann mit Äther ausgeschüttelt. In den Äther ging das unverändert gebliebene Chlorpyrazol hinein. Die wässrige Flüssigkeit wurde dann mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten dieser ätherischen Lösung hinterbhieb ein öliger, brauner Körper, der einen starken an Fettsäuren (Buttersäure) erinnernden Geruch besaß.

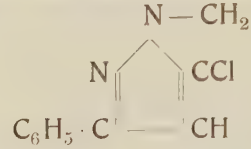
Dieses Öl wurde erst nach einigen Tagen fest. Nach dem Abpressen auf Thon hinterblieben weiße Krystalle, die ich aus Wasser umkrystallisierte. Ich erhielt so die Säure in Form weißer Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 166° besitzen.

Chlorbestimmung:

0,2949 g Substanz gaben 0,1747 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
15,05 % Cl	14,64 % Cl.

Silbersalz des l-Essigsäure-3-Phenyl-5-Chlorpyrazols.



$C_{11}H_8N_2O_2AgCl$ Mol. Gew. 343,5.

Das Ammoniumsalz der Säure, das durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Eindampfen der wässrigen Lösung erhalten wurde, nahm ich mit Wasser auf und versetzte die Lösung dann mit einem Überschuß von Silbernitrat. Das Silbersalz fiel dabei als weißes Pulver aus. Nach dem Reinigen mit Alkohol, analog den anderen Silbersalzen, bildete es ein weißes, chlorsilberähnliches Pulver.

Analysiert wurde es, indem ich die Lösung desselben in verdünnter Salpetersäure mit Salzsäure versetzte, wobei das Chlorsilber ausfiel.

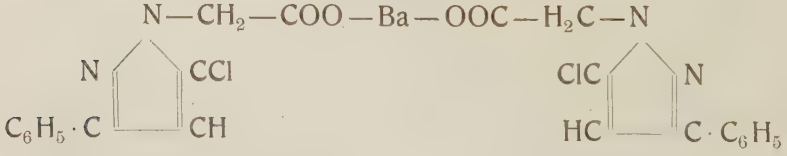
Bei der Analyse fand ich etwas zu wenig Silber, eine Eigentümlichkeit, der man bei Silbersalzen oft begegnet.

Silberbestimmung:

0,2357 g Substanz gaben 0,0944 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
31,4 % Ag	30,14 % Ag.

Baryumsalz des l-Essigsäure-3-Phenyl-5-Chlorpyrazols.



$C_{22}H_{16}N_4O_4Cl_2Ba$ Mol. Gew. 608.

Analog den schon beschriebenen Baryumsalzen wurde die Säure in Barytwasser gelöst und zur Entfernung von Baryumhydroxyd Kohlensäure eingeleitet. Dann wurde das Ganze aufgekocht und vom Niederschlage abfiltriert.

Die klare Lösung lieferte nach dem Eindampfen das Baryumsalz in kleinen weißen Kryställchen. Es enthält 7 Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0,3445 g Substanz verloren 0,0579 g Wasser.

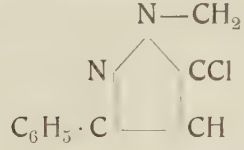
Berechnet:	Gefunden:
17,1% H_2O	16,8% H_2O.

Baryumbestimmung:

0,3445 g Substanz gaben 0,1083 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
18,66% Ba	18,46% Ba.

Natriumsalz des 1-Essigsäure-3-Phenyl-5-Chlorpyrazols.



$C_{11}H_8N_2O_2NaCl$ Mol. Gew. 258,5.

1 Mol. der Säure wurde in wässriger Lösung mit $^1/_2$ Mol. Natriumcarbonat, das vorher bei 105° getrocknet war, versetzt und kurze Zeit am Steigrohr auf freier Flamme erhitzt. Nach dem Eindampfen der filtrierten, klaren Lösung blieb das Natriumsalz in perlmutterglänzenden Schuppen zurück.

Das Salz enthält $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0,2896 g Substanz verloren 0,0718 g Krystallwasser.

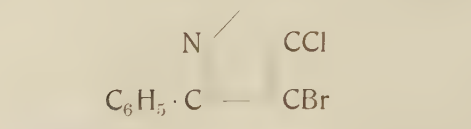
Berechnet:	Gefunden:
23,9% H_2O	24,7% H_2O.

Natriumbestimmung:

0,2156 g Trockensubstanz gaben 0,0555 g Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
8,8% Na	8,3% Na.

1-Essigsäure-3-Phenyl-4-Brom-5-Chlorpyrazol.



$C_{11}H_8N_2O_2ClBr$ Mol. Gew. 315,5.

1 Mol. Säure löst man in Eisessig und gibt dieser Lösung 1 Mol. Brom in Eisessig gelöst zu. Nach dem Eingießen in Wasser schied sich die 4-Bromverbindung in weißen Flocken aus.

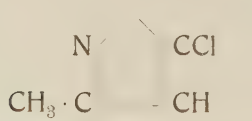
Sie wurde aus Benzol umkrystallisiert und in weißen Nadeln erhalten, die einen Schmelzpunkt von 169° haben.

Halogenbestimmung:

0,2913 g Substanz gaben 0,3008 g Halogensilber.

Berechnet:	Gefunden:
36,6% Halogen	35,99% Halogen.

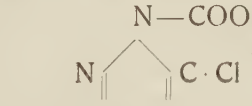
1-Carbonsäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



10 g Chlorpyrazol wurden in 50 ccm alkoholischer Natronlauge gelöst (2,5 g Na auf 50 ccm Alkohol) und dieser Lösung 9,5 g chlorkohlensaures Äthyl langsam zugegeben. Es trat starke Erwärmung ein. Nach dem Aufhören der Reaktion wurde das Gemisch in dem einen Falle einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt, in einem anderen Falle aber gleich weiter behandelt. Nach dem Abfiltrieren des Chlornatriums wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser aufgenommen und dann zur Entfernung von Chlorpyrazol mit Äther

ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert. Dabei bemerkte ich nun folgendes. Bei dem Zusatz der Säure trat die Abscheidung eines Körpers ein, jedoch zu gleicher Zeit entwickelte sich sehr stark Kohlensäure, und der abgeschiedene Körper ging wieder in Lösung. Beim Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Äther erhielt ich bei allen Versuchen statt einer Säure immer die angewandte Menge Chlorpyrazol zurück. Die Carbonsäure war sicher entstanden, spaltete aber immer beim Zusatz von Salzsäure CO_2 ab und ließ sich daher nicht isolieren. Ich versuchte daher auf folgende Weise zu dem

1-Carbonsäureäthylester-3-Methyl-5-Chlorpyrazol



$C_7H_9N_2O_2Cl$ Mol. Gew. 188,5

zu gelangen, indem ich 5 g Chlorpyrazol in 50 ccm Benzol löste und dieser Lösung die berechnete Menge Natrium (0,98 g) unter Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach zufügte. Der abgekühlten Lösung des Na-Salzes des Chlorpyrazols gab ich dann 4,6 g chlorkohlensaures Äthyl in kleinen Portionen zu. Es trat unter Abscheidung von Natriumchlorid starke Erwärmung ein. Nach dem Aufhören der Reaktion erhitzte ich die Mischung noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dann wurde von dem Kochsalz abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Der Ester blieb als Öl zurück. Ich goß ihn in Wasser ein, um etwa beigemengtes chlorkohlensaures Äthyl zu zerstören und schüttelte ihn dann mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Ester im Exsikkator getrocknet. Er bildet ein hellgelbes Öl.

Bei der Destillation im Vakuum erhält man den Ester fast farblos. Er siedet bei 18 mm Druck und einer Temperatur von 125—130°.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,3307 g Substanz gaben 0,5390 g CO_2 und 0,1487 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
44,5 % C	44,45 % C
4,77 % H	4,99 % H.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt. — Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, für die wertvollen Ratschläge, sowie für das stets bezeugte Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Karl Omar Schmidt, evang.-reform. Konf., bin am 24. Juni 1877 zu Schlangen (Fürstentum Lippe) geboren als Sohn des verstorbenen Pastors Gustav Schmidt und dessen ebenfalls verstorbenen Ehefrau Adelheid, geb. Siepermann. In Detmold und Weilburg besuchte ich das Gymnasium, welch letzteres ich mit der Reife für Obersekunda verließ. Ich widmete mich dem Apothekerberufe. Nach vorgeschriebener Ausbildungszeit studierte ich in Marburg und bestand dort 1904 das Staatsexamen als Apotheker mit der Zensur sehr gut. Vom S.-S. 1905 an studierte ich an der Rostocker Universität und erwarb hier 1907 die Approbation als Nahrungsmittelchemiker. Seit dem W.-S. 1907/08 bin ich Assistent am chemischen Universitätslaboratorium der Rostocker Universität.